

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA ALCOFORADO PEREIRA

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DERIVADOS
DO ÓXIDO DE NÍOBIO E APLICAÇÃO NAS REAÇÕES DE MANNICH**

DISSERTAÇÃO

Curitiba

2023

GABRIELA ALCOFORADO PEREIRA

**SÍNTESE HIDROTHERMAL DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DERIVADOS
DO ÓXIDO DE NIÓBIO E APLICAÇÃO NAS REAÇÕES DE MANNICH**

**Hydrothermal synthesis of nanostructured materials from niobium oxide and
application in Mannich reactions**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do grau de Mestre em Química, do
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR – Campus Curitiba. Área de concentração:
Química Orgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Cristiane Pilissao

Coorientadora: Profa. Dra. Daniela Zambelli
Mezalira

Curitiba

2023



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



GABRIELA ALCOFORADO PEREIRA

SÍNTESE HIDROTHERMAL DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DERIVADOS DO ÓXIDO DE NIÓBIO E APLICAÇÃO NAS REAÇÕES DE MANNICH

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Orgânica.

Data de aprovação: 31 de Julho de 2023

Dra. Cristiane Pilissao, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Daniela Zambelli Mezalira, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Dr. Eduard Westphal, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Patricia Bulegon Brondani, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/08/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais,
amei vocês ontem, amo hoje e amarei amanhã!

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças a participação de diversas pessoas, que contribuíram comigo de alguma forma ao longo desses dois anos e meio as quais eu gostaria de agradecer.

Agradeço aos meus pais Silvia Guedes Alcoforado e Ailton Garcia Pereira Junior, por todo cuidado, amor e carinho dedicado, pela paciência e pelo incentivo durante toda a minha vida, sempre me apoiando e me auxiliando ao longo da vida. Agradeço do fundo do meu coração por todos os ensinamentos ao longo dessa jornada, amo muito vocês.

As minhas irmãs Roberta Stefany Alcoforado Pereira e Emily Alcoforado Pereira, por serem as melhores amigas que eu poderia ter e por estarem presentes em cada passo da minha vida. Agradeço pelos meus sobrinhos Rhael Garcia Caetano e Maitê Garcia Caetano, o motivo da minha alegria diária, vocês são luzes em minha vida. É claro que agradeço também ao meu cunhado Jonathan Alves Caetano, por estar aqui para me incomodar sempre. Amo todos vocês imensamente.

In memoriam, aos meus avôs, pois sei que de alguma forma estiveram presentes sempre em minha vida, vocês continuam me dando forças e eu amarei vocês até o fim.

Não posso deixar de agradecer a minha orientadora Cristiane Pilissão e coorientadora Daniela Zambelli Mezalira, por todo auxílio e ensinamento, por ter me ajudado na escrita de cada palavra deste trabalho, por me darem suporte e compreenderem minhas dificuldades a todo momento.

Aos meus amigos, que sempre estão ao meu lado, mesmo que de longe para me enviar uma palavra de incentivo e amor, por acreditarem na minha capacidade, por comemorarem comigo cada uma das minhas vitórias, amo vocês. Quero agradecer a alguns amigos em especial que resolveram meter a mão na massa e me ajudar a solucionar alguns problemas que fui me deparando ao longo dessa jornada, e que nem pestanejaram e logo se colocaram à disposição para me ajudar, Eduardo Fonseca Maia, Matheus Perotti, Mariana Basilio, Renata Tieko Franco Aoki, Luiz Carlos Ramos Garcia Junior, Enzo de Oliveira Borazo, Amanda Alves da Cruz, Julio Volpato da Silva e Renan Groh.

A equipe do Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes (LSinCOL) pela ajuda em todos os momentos, pelas ajudas para ligar ou desligar uma estufa, com o auxílio para instalar ou me ensinar a mexer em alguns programas e principalmente pela ajuda com os RMNs, sem vocês esse trabalho teria sido muito mais complexo.

Aos professores Eduard Westphal, Patricia Bulegon Brondani e Renata Mello Giona pelas contribuições realizadas como banca na qualificação e na defesa deste trabalho de mestrado.

A técnica Rubia Camila Bottini, por ter me ajudado em todas as análises realizadas no LAMAQ e pelo meu treinamento nos equipamentos. Ao LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas) da UTFPR pela oportunidade de receber treinamento do equipamento CG-FID e poder utilizar os equipamentos de UV-Vis.

Ao técnico Alexandre José Gonçalves e ao CMCM (Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais) da UTFPR por realizarem as análises de MEV e DRX e pela disponibilidade de me auxiliar sempre que possível.

A UFPR pelo auxílio com as análises MET e Raman do CME-UFPR (Centro de Microscopia Eletrônica) e o RMN do LabRMN.

Ao departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina (PPGQ-UFSC), pela disponibilidade em me auxiliar com as análises de FTIR e análise de área superficial.

A todos os professores e funcionários da UTFPR pela participação na minha formação acadêmica e na minha jornada ao longo do mestrado.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, bem como, para a minha formação.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão aos órgãos de fomento, em especial a CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) por todo o apoio e suporte que me proporcionaram, através do projeto 409292/2021-4. Sem o valioso respaldo dessas instituições, não teria sido possível realizar este trabalho de forma tão completa e bem-sucedida.

Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe de tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós
ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos
sempre.
(PAULO FREIRE).

RESUMO

Descobertas recentes revelaram a notável versatilidade e aplicabilidade de materiais derivados do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em diversos campos, como catálise, eletrocatalise e fotocatalise, entre outros. Portanto, o entendimento e a busca por propriedades específicas do Nb_2O_5 e seus derivados para cada tipo de aplicação tem despertado interesse. No que diz respeito da catálise heterogênea, por exemplo, algumas propriedades são requeridas, como área superficial elevada, presença de sítios ácidos, insolubilidade no meio reacional e seletividade. Cada material possui suas propriedades específicas, no entanto, estas propriedades podem ser alteradas através de tratamentos térmicos ou adição de outras substâncias por meio de um processo químico. Quando se obtém um material em escala nanométrica e que alguma de suas propriedades é alterada com relação ao material de partida, tem-se um material nanoestruturado. Atualmente, a síntese desses materiais pode ser realizada por diferentes metodologias como, o método hidrotérmico alcalino tem se destacado por permitir o controle do tamanho e da forma das partículas. Neste trabalho, relata-se a síntese de materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 usando o método hidrotérmico alcalino, e posterior aplicação desses materiais na síntese do 2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona por meio da reação de Mannich. Para a síntese dos materiais derivados do Nb_2O_5 , diversos parâmetros reacionais foram avaliados, incluindo, tempo e temperatura reacional. Ao avaliar esses parâmetros, foi possível direcionar o tamanho e o formato das nanoestruturas. A 140 °C, 9 mol L⁻¹ de NaOH e 24 horas de reação, foram obtidas estruturas nanotubulares (NtNb-24.1 e NtNb-24.2) com diâmetros variando de 183,01 a 531,5 nm, com a presença de metaestruturas intermediárias, e um valor de *bandgap* de 5,65 eV. Já em 48 horas de reação, foram obtidos microcubos (McNb) com diâmetros entre 1,73 e 7,75 µm, com a fase ortorrômbica presente e valores de *bandgap* de 5,71 eV. A morfologia de microcubos e com características similares também foi obtida a 160 °C em 24 horas. A eficiência catalítica e seletividade dos materiais sintetizados foram avaliadas e comparadas com a eficiência catalítica do Nb_2O_5 , óxido de titânio (TiO_2), nanotubo de titânio (NtTi) e o organocatalisador L-prolina na reação multicomponente de Mannich. Assim como os catalisadores Nb_2O_5 , TiO_2 , NtTi e L-prolina, o NtNb-24.2 foi diastereosseletivo, levando preferencialmente à formação do isômero *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona. Ao utilizar o microcubo de Nb_2O_5 , o composto predominantemente formado foi a *N*-fenilciclohexanimina. Esses resultados são promissores e mostram o potencial desses materiais nanoestruturados como catalisadores eficientes e seletivos.

Palavras-chave: Pentóxido de Nióbio; Nanoestruturas; Reação de Mannich; Método Hidrotérmico; Seletividade; Catalise.

ABSTRACT

Recent discoveries have revealed the remarkable versatility and applicability of materials derived from niobium pentoxide (Nb_2O_5) in several fields, such as catalysis, electrocatalysis and photocatalysis, among others. Therefore, the understanding and search for specific properties of Nb_2O_5 and its derivatives for each type of application has aroused interest. With regard to heterogeneous catalysis, for example, some properties are required, such as high surface area, presence of acidic sites, insolubility in the reaction medium and selectivity. Each material has its specific properties, however, these properties can be changed through heat treatments or the addition of other substances through a chemical process. When a material is obtained on a nanometric scale and some of its properties are altered in relation to the starting material, we have a nanostructured material. Currently, the synthesis of these materials can be carried out by different methodologies, such as the alkaline hydrothermal method, which has been highlighted for allowing the control of the size and shape of the particles. In this work, we report the synthesis of nanostructured materials derived from Nb_2O_5 using the alkaline hydrothermal method, and subsequent application of these materials in the synthesis of 2-[phenyl(phenylamino)methyl]cyclohexanone through the Mannich reaction. For the synthesis of materials, several reaction parameters were evaluated, including reaction time and temperature. By evaluating these parameters, it was possible to direct the size and shape of the nanostructures. At 140 °C, 9 mol L⁻¹ of NaOH and 24 hours of reaction, nanotubular structures (NtNb-24.1 and NtNb-24.2) were obtained with diameters ranging from 183.01 to 531.5 nm, with the presence of intermediate metastructures, and a band gap value of 5.65 eV. After 48 hours of reaction, microcubes (McNb) with diameters between 1.73 and 7.75 μm were obtained, with the orthorhombic phase present and band gap values of 5.71 eV. The morphology of microcubes with similar characteristics was also obtained at 160 °C in 24 hours. The catalytic efficiency and selectivity of the synthesized materials were evaluated and compared with the catalytic efficiency of Nb_2O_5 , titanium oxide (TiO_2), titanium nanotube (NtTi) and the organocatalyst L-proline in the Mannich multicomponent reaction. Like the Nb_2O_5 , TiO_2 , NtTi and L-proline catalysts, NtNb-24.2 was diastereoselective, preferentially leading to the formation of the anti-2-[phenyl(phenylamino)methyl]cyclohexanone isomer. When using the Nb_2O_5 microcube, the predominant compound formed was N-phenylcyclohexanimine. These results are promising and show the potential of these nanostructured materials as efficient and selective catalysts.

Keywords: Niobium Pentoxide; Nanostructures; Mannich reaction; Hydrothermal method; selectivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações do Nb ₂ O ₅ em diversas áreas.....	19
Figura 2: Representação das fases cristalinas do óxido de nióbio: (a) estrutura monoclinica da fase H-Nb ₂ O ₅ ; (b) estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅ ; (c) estrutura monoclinica da fase B-Nb ₂ O ₅ ; (d) estrutura tetragonal da fase P-Nb ₂ O ₅ ; (e) estrutura monoclinica da fase N-Nb ₂ O ₅ ; (f) estrutura monoclinica da fase R-Nb ₂ O ₅ ; (g) estrutura ortorrômbica da fase T-Nb ₂ O ₅	21
Figura 3: Representação esquemática da formação dos nanotubos através do método hidrotérmico pelo processo de dissolução e cristalização simultânea	23
Figura 4: Representação do mecanismo de Ostwald	24
Figura 5: Representação esquemática de uma reação multicomponente	27
Figura 6: Representações de reações multicomponentes de Biginelli, utilizando catalisadores ácido (a) LiBr, (b) TaBr ₅ e (c) TiCl ₄	28
Figura 7: Representação da Reação de Mannich levando a formação de compostos β-aminocarbonilados	29
Figura 8: Exemplos de produtos obtidos a partir das bases de Mannich que podem ser usados como fármacos	29
Figura 9: Mecanismo da reação de Mannich utilizando um catalisador ácido.	30
Figura 10: Representação esquemática do produto gerado pela reação de Mannich e os possíveis subprodutos gerados pela presença dos reagentes na reação.....	31
Figura 11: Representação esquemática da reação de Mannich levando a formação do β-aminocarbonilado, utilizando com catalisador uma nanopartícula de VCl ₃	32
Figura 12: Representação esquemática da reação de Mannich levando a formação do β-aminocarbonilado, utilizando com catalisador uma nanopartícula de TiO ₂	32
Figura 13: Representação da preparação do fluoreto de benzoila a partir do benzotrifluoreto	33
Figura 14: Representação da reação de desidratação do glicerol em acroleína	33
Figura 15: Representação da síntese do dihidropirimidinonas via reação de Biginelli	34
Figura 16: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	37
Figura 17: Representação esquemática dos procedimentos de síntese dos materiais nanoestruturados derivados do Nb ₂ O ₅	38
Figura 18: Representação esquemática da reação de Mannich com a formação do produto final 2-[fenil (fenilamino metil) ciclohexanona (4).....	41
Figura 19: Micrografias do Nb ₂ O ₅ lavado e dos materiais formados a partir do tratamento hidrotérmico do Nb ₂ O ₅ , variando a temperatura. Imagens obtidas utilizando (a), (c), (e) e (g) microscopia eletrônica de varredura e (b), (d), (f) e (h) microscopia eletrônica de transmissão	44
Figura 20: Representação do mecanismo de Ostwald proposto para a síntese de nanoestruturas de Nb ₂ O ₅ pela síntese hidrotérmica alcalina.....	46
Figura 21: Imagem de SEM e TEM dos materiais formados a partir do tratamento hidrotérmico alcalino do Nb ₂ O ₅ , variando o tempo reacional	47

Figura 22: Difractogramas de raios X do Nb ₂ O ₅	48
Figura 23: Difractograma de raios X do material nanoparticulado derivado do Nb ₂ O ₅ obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino	49
Figura 24: Difractogramas de raios X dos nanotubos derivados do Nb ₂ O ₅ obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino: (—) NtNb-24.1 e (—) NtNb-24-2	50
Figura 25: Difractogramas de raios X dos microcubos derivados do Nb ₂ O ₅ obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino: (—) McNb-24.1, (—) McNb-48.1 e (—) McNb-48.2	51
Figura 26: Espectros de Raman do óxido de partida (Nb ₂ O ₅) e dos materiais nanoestruturados obtidos a partir do tratamento hidrotérmico (—) Nb ₂ O ₅ , (—) NtNb-24.1, (—) NtNb-24-2, (—) McNb-48.1, (—) McNb-48.2	52
Figura 27: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais nanoestruturados formados durante o tratamento hidrotérmico alcalino (—) Nb ₂ O ₅ , (—) NtNb-24.1, (—) NtNb-24-2, (—) McNb-48.1 e (—) McNb-48.2	54
Figura 28: Gráficos de determinação dos valores do <i>band gap</i> determinado mediante o método Kubelka-Munk do Nb ₂ O ₅ e materiais nanoestruturados obtido por meio do tratamento hidrotérmico	55
Figura 29: Espectro de RMN ¹ H do <i>anti</i> -2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona (4- <i>anti</i>) obtido a partir da reação de Mannich utilizando o Nb ₂ O ₅ como catalisador	59
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H do composto <i>N</i> -fenilciclohexanimina obtido a partir da reação de Mannich utilizando como catalisador o McNb-48.2	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases dos polimorfismos do óxido de nióbio, com suas respectivas estruturas e observações, adaptada de Pinto (2018).....	22
Tabela 2: Nomenclatura das amostras obtidas por meio do tratamento hidrotérmico alcalino	36
Tabela 3: Massa de catalisadores utilizados na reação de Mannich entre o benzaldeído, anilina e ciclohexanona	42
Tabela 4: Valores de <i>Band gap</i> calculados por meio dos valores de refletância obtidos a partir das análises de UV-Vis e determinada pelo método Kubelka-Munk.....	56
Tabela 5: Valores das áreas superficiais específica do Nb ₂ O ₅ e dos materiais nanoestruturados derivados do Nb ₂ O ₅ e obtidos através do método hidrotermal alcalino.....	57
Tabela 6: Valores de conversão e diastereosseletiva dos diferentes catalisadores na síntese do 2-[fenil(fenilamino) metil] ciclohexanona obtido mediante a reação multicomponente de Mannich.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabRMN	Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
McNb-24.1	Microcubo de Nióbio, produzido com 1 tratamento hidrotérmico, a 160 °C em 24 h
McNb-48.1	Microcubo de Nióbio, produzido com 1 tratamento hidrotérmico a 140 °C em 48 h
McNb-48.2	Microcubo de Nióbio, produzido com 2 tratamento hidrotérmico a 140 °C em 48 h
MCRs	Reações Multicomponentes
NpNb-24.1	Nanopartícula de Nióbio, produzido com 1 tratamento hidrotérmico a 120 °C em 24 h
NtNb-24.1	Nanotubo de Nióbio, produzido com 1 tratamento hidrotérmico a 140 °C em 24 h
NtNb-24.2	Nanotubo de Nióbio, produzido com 2 tratamento hidrotérmico a 140 °C em 24 h
NtTi	Nanotubo de Titânio
PPGQ-UFSC	Programa de Pós-graduação em química da Universidade Federal de Santa Catarina
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de prótons
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Espectroscopia UV/visível
XRD	Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
B	Estrutura Monoclínica
C	Conversão
d	Dupletos
DHPMs	3,4-dihidropirimidin-2-(1H)
dr	Razão Diastereoisomérica
e	Energia em eV
E _g	Energia de <i>band gap</i> em eV
H	Estrutura Monoclínica
h	Constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ eV.s)
H ₀	Função de acidez de Hammett
J	Constante de acoplamento
k	Fator de forma de Scherrer
K	Absorbância
M	Estrutura Tetraédrica
m	Multipletos
ppm	Parte por milhão
qua	Quadrupletos
qui	Quintetos
R	Refletância
rpm	Rotação por minuto
S	Coefficiente de Espalhamento
s	Singleto
T	Estrutura Ortorrômbica
t	Tripletos
t _c	Tamanho cristalito
TT	Estrutura Pseudo-hexagonal ou Monoclínica
β	Altura do pico
δ	Deslocamento Químico
Θ	Valor em grau
λ	Comprimento de onda

v

Razão da velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Nióbio	18
2.2	Modificação morfológica dos óxidos de Nióbio	22
2.3	Método Hidrotérmico	24
2.4	Reações Multicomponentes	26
2.4.1	UTILIZAÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO EM CATÁLISE DE REAÇÕES MULTICOMPONENTES	31
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4	METODOLOGIA	36
4.1	Síntese dos materiais nanoestruturados derivados do Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico alcalino	37
4.2	Caracterização dos materiais nanoestruturados derivados do Nb₂O₅ sintetizados pelo método hidrotérmico alcalino	39
4.3	Reações Multicomponentes de Mannich	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Síntese de materiais nanoestruturados derivados do Nb₂O₅ por meio do método hidrotérmico alcalino	43
5.1.1	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS POR MEIO DA SEM E TEM	43
5.1.2	ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	47
5.1.2.1	Análise de XRD	47
5.1.2.2	Análise espectroscópica de Raman	51
5.1.1.3	Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR)	53
5.1.2.4	Determinação do <i>band gap</i>	54
5.1.2.5	Análises da área superficial	56
5.2	Avaliação da eficiência catalítica do Nb₂O₅ e seus derivados nanoestruturados na síntese do 2-[fenil(fenilamino) metil]ciclohexanona (4)	58
6	CONCLUSÃO	63
7	TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICES	77

1 INTRODUÇÃO

Na área industrial, os materiais contendo nióbio têm se destacado devido à ampla gama de aplicações tecnológicas, como em células solares, lentes óticas, sensores de pH, dispositivos fotossensíveis e, em particular, na catálise heterogênea e fotocatálise (GÓMEZ e RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018; SANTOS e col., 2017). Devido à alta reserva de nióbio disponível no Brasil, os óxidos de nióbio são bastante atrativos e apresentam propriedades interessantes, como capacidade catalítica, altos valores de *band gap*, elevada acidez, alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, ductilidade e alta resistência à corrosão, entre outras (AYANDA e ADEKOLA, 2011; LOPES e col., 2015; SILVA J. B., 2011; VALENCIA-BALVÍN e col., 2014). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pode existir em estado amorfo ou em estados polimorfos com diferentes cristalinidades, e a maioria das propriedades físicas do Nb_2O_5 dependerá de seu polimorfismo (GIMON-KINSEL e BALKUS JR, 1999; LOPES e col., 2015; VALENCIA-BALVÍN e col., 2014).

Na literatura, são relatados diversos métodos para a síntese de materiais morfologicamente modificados. Dependendo das condições reacionais e do método de síntese, podem-se obter diferentes morfologias e estruturas, como bastões, tubos, folhas e cubos (BARATTO e PEZZIN, 2022). Diversas técnicas são utilizadas para a síntese de nanoestruturas de nióbio, incluindo o método sol-gel, coprecipitação, precursores poliméricos e a metodologia hidrotermal (LOPES e colab., 2014). O método hidrotérmico alcalino destaca-se entre os métodos citados, devido suas vantagens, tais como controle de morfologia, maior cristalinidade, eficiência na produção, além de ser um processo simples e de baixo custo, o que facilita sua aplicação em escala industrial (DO PRADO MARTINS, 2017; FERREIRA, Hadma Sousa e RANGEL, 2009; LORENCON, 2012; MANIQUE, 2015).

O crescente interesse e as aplicações do nióbio em síntese orgânica focam em sua comprovada eficiência, e versatilidade. Além disso, deve ter em mente que ao se desenvolver um bom catalisador deve possuir baixa toxicidade, alta atividade, seletividade, estabilidade e a capacidade de ser reutilizado em diferentes ciclos reacionais. Por possuir todas essas interessantes propriedades, catalisadores de nióbio já foram estudados em diversos tipos de reações orgânicas como em reações de esterificação, condensação aldólica, oxidação, redução, reações

multicomponentes entre outras. (DO NASCIMENTO, Letícia Gomes e col., 2020; HUANG e LIN, 2016; LACERDA JR e col., 2012).

As reações multicomponentes (MCRs) representam uma tendência importante em síntese orgânica, porque tendem a se encaixar nos conceitos de economia de átomos e etapas, constituindo assim uma resposta relevante às crescentes preocupações ambientais (ANDRADE e DAR, 2016; IWANEJKO e col., 2018; PAUL e col., 2017).

Dentre as reações multicomponentes, a reação de Mannich constitui uma das ferramentas mais poderosas para a construção de ligações C-C, bem como, para a introdução de átomos de nitrogênio em moléculas alvo. Essa reação envolve uma amina, um aldeído e um grupo carbonílico enolizável, levando a formação de β -aminocarbonilados. Esses compostos são de grande interesse na indústria farmacêutica e na síntese de produtos naturais (CHAI, She Jie e col., 2010; FILHO e col., 2017; ROGERIO e col., 2016; YESZHANOV e col., 2018).

Várias estratégias estão disponíveis para a síntese diastereosseletiva dos compostos β -aminocarbonilados, incluindo a organocatálise, catálise ácida de Bronsted e Lewis, biocatálise, entre outros (CHEONG e col., 2006; ESHGHI e col., 2013; HE e col., 2010; LU, Guo-Ping e CAI, 2010). Estudos com catalisadores de nióbio veem sendo desenvolvidos a partir do século XXI para aplicação em reações de β -aminocarbonilados, mas essas pesquisas ainda estão em andamento, buscando otimizar os catalisadores, as condições reacionais e os métodos da síntese.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo sintetizar materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 por meio do método hidrotérmico alcalino, com uma nova abordagem metodológica a fim de utilizar esses materiais como catalisadores na síntese de β -aminocarbonilados por meio da reação multicomponente de Mannich que não é comumente empregada. A expectativa é que essa abordagem possa abrir novas perspectivas para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, seletivos e sustentáveis, contribuindo para avanços significativos na síntese orgânica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nióbio

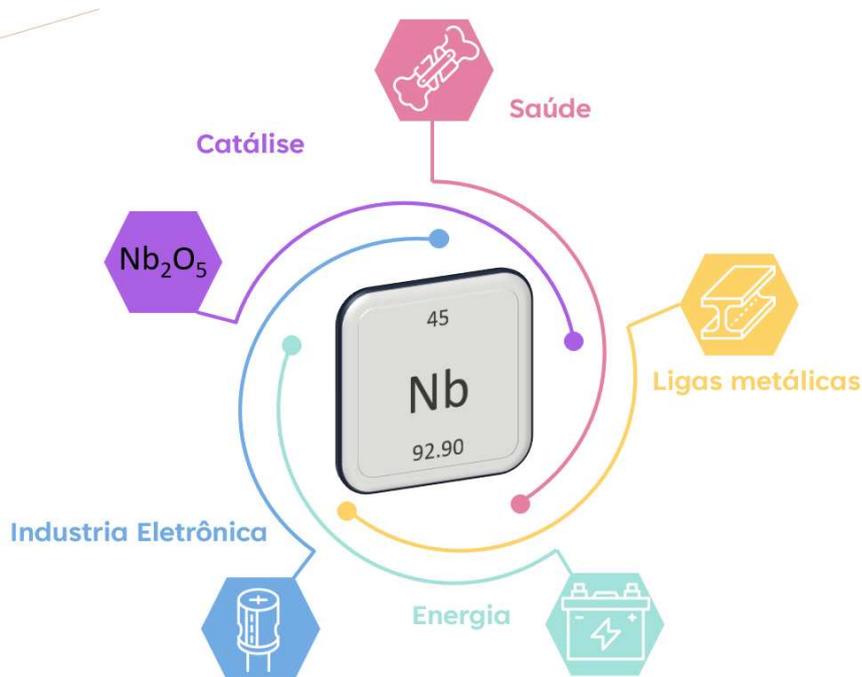
O elemento químico de número atômico 41, pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5, foi descoberto por Charles Hatchett em 1801, inicialmente, nomeado como colúmbio. Somente em 1844, Heinrich Rose conseguiu isolar esse elemento de sua matriz mineral que, posteriormente, recebeu o nome de colúmbio de nióbio. Em 1950, a IUPAC definiu que o nome para esse metal de transição seria apenas nióbio (RAMOS, 2021).

O nióbio é encontrado comumente em sua fase metálica e também na forma de óxidos, como NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. O nióbio pode ter quatro diferentes cargas no sistema nióbio-oxigênio: 0, 2⁺, 4⁺ e 5⁺ (AYANDA e ADEKOLA, 2011; GRAHAM e col., 2001; SILVA J. B., 2011). O Brasil detém cerca de 98% das reservas mundiais desse minério, (GEORGE e col., 2007; LIU e col., 2008; MIRSANEH e col., 2008; ROMERO, 2017; SCHULTZE e LOHRENGEL, 2000) sendo a primeira jazida encontrada em 1953 do mineral pirocloro nas cidades de Araxá (Minas Gerais), Catalão e Ouidor (Goiás), tornando-se a maior fonte de óxido de nióbio (Nb₂O₅), esse mineral possui um teor de 71% de óxido de nióbio (BRUZIQUESI e col., 2020).

Devido a sua grande afinidade com o carbono o nióbio vem sendo amplamente utilizado em ligas metálicas, desde aços estruturais até superligas, o que melhora significativamente as propriedades mecânicas desses materiais. Além disso, é empregado em várias áreas, como na indústria eletrônica como capacitores, em vidros para conferir alto índice de refração, e até mesmo em aplicações médicas, como implantes ósseos e sutura interna. Outro campo em que o nióbio desempenha um papel importante é nas baterias de íons-lítio, proporcionando alta capacidade volumétrica, tornando-as mais eficientes e duradouras (ALVES e COUTINHO, 2015; BRUZIQUESI e col., 2020; NICO e col., 2016; SILVESTRO e col., 2023). Além disso, é usado em sensores e biossensores eletroquímicos. O nióbio também ganhou destaque na fotocatalise e catalise heterogênea em várias reações (Figura 1). Entre as reações que tem usado o nióbio como catalisador, pode citar as reações de esterificação, hidrólise, desidratação, alquilação, aldólica, condensação ou em reações multicomponentes, graças às suas notáveis propriedades catalíticas, seletividade, alta resistência à corrosão e condutividade elétrica. Essas características

tem despertado grande interesse em aplicações catalíticas e industriais (ALVES e COUTINHO, 2015; BRUZIQUESI e col., 2020; NICO e col., 2016; SILVESTRO e col., 2023).

Figura 1: Aplicações do Nb_2O_5 em diversas áreas.



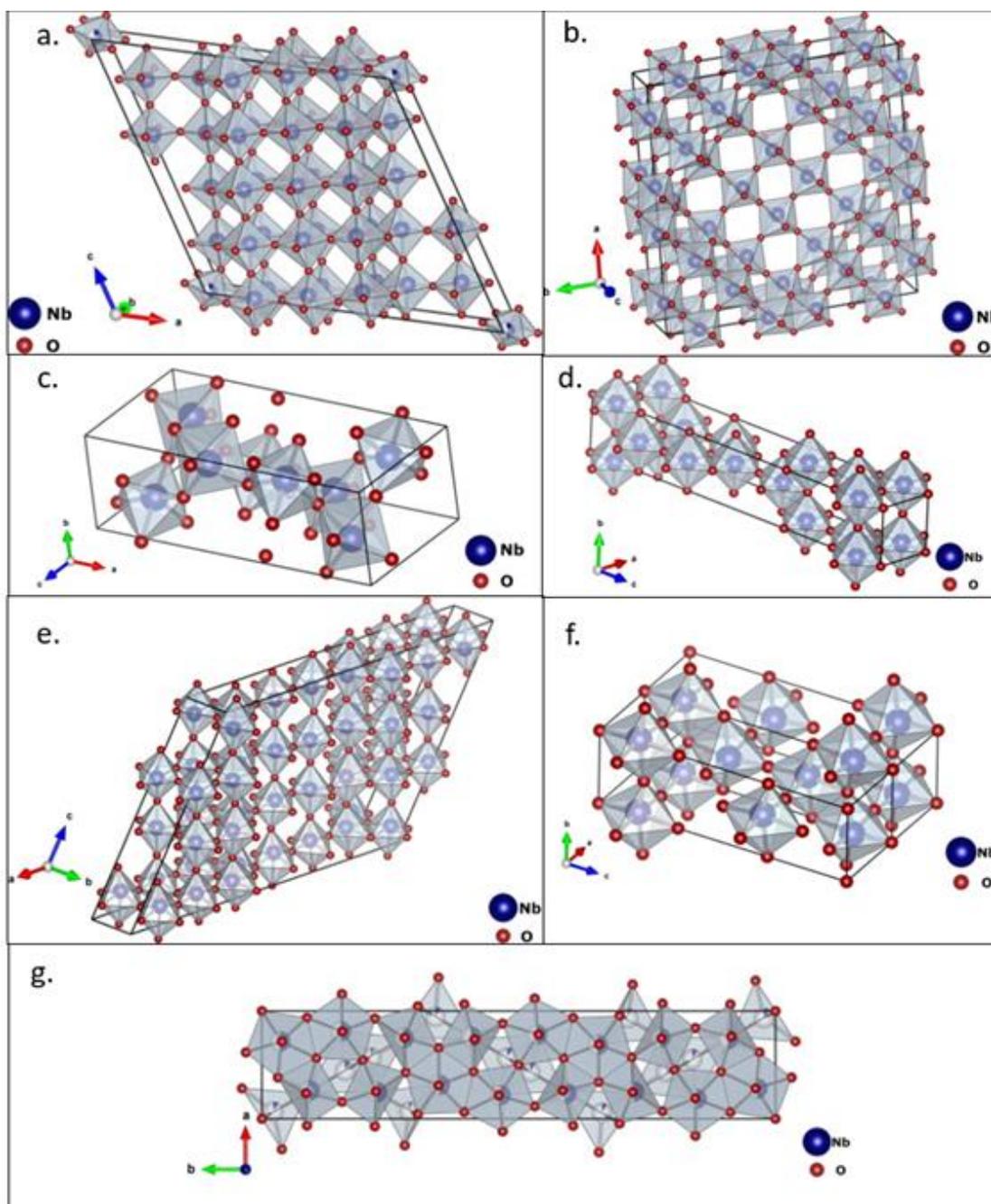
Fonte: Autoria própria (2023)

Dentre os materiais nanoestruturados relatados na literatura, como carbono, óxido metálicos, semicondutores e nanocompósitos, os óxidos de nióbio, como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), têm atraído muita atenção devido às suas propriedades, como ferroeletricidade, caráter fortemente ácido, supercondutividade, alta resistência mecânica, ele é um semicondutor do tipo n com um *bandgap* variando de 3,4 a 5,4 eV, o Nb_2O_5 possui sítios de ácidos de Brønsted e Lewis, com elevada acidez ($H_0 = -5,6$) e características anfóteras e embora seja insolúvel em água, pode ser dissolvido em ácidos e bases fortes devido a essa propriedade (KAO e col., 2020; KO e WEISSMAN, 1990; PINEDA e col., 2020). Além disso, suas estruturas cristalinas proporcionam inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas, conforme mencionado anteriormente (KOLAHALAM e col., 2019; MONTEIRO, 2018). Além dessa diversidade de propriedades, o Brasil detém a maior reserva mundial desse elemento, tornando-o ainda mais atrativo para futuras aplicações. No entanto, apesar de sua riqueza em recursos, esse material é ainda muito pouco explorado, oferecendo

uma vasta oportunidade para estudos e desenvolvimento tecnológico no país (GUO e col., 2008; QI e col., 2007; ZHU, Yingchun, 2008).

O Nb_2O_5 possui diferentes fases cristalinas, como tetragonal (M), monoclínica (TT, B ou H) e ortorrômbica (T), conforme ilustrado na Figura 2. As diversas fases cristalinas do Nb_2O_5 estão correlacionadas com uma ampla gama de aplicações catalíticas, conforme elucidado por diversos estudos (ABDEL-REHIM e col., 2006; CARVALHO, 2009; NICO e col., 2016; RAO e col., 2016; TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003).

Figura 2: Representação das fases cristalinas do óxido de nióbio: **(a)** estrutura monoclinica da fase H-Nb₂O₅; **(b)** estrutura tetragonal da fase M-Nb₂O₅; **(c)** estrutura monoclinica da fase B-Nb₂O₅; **(d)** estrutura tetragonal da fase P-Nb₂O₅; **(e)** estrutura monoclinica da fase N-Nb₂O₅; **(f)** estrutura monoclinica da fase R-Nb₂O₅; **(g)** estrutura ortorrômbica da fase T-Nb₂O₅.



Fonte: Adaptada (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

As fases polimórficas mais comuns do Nb₂O₅ são as fases TT, T, B, M e H. As fases T, B e H são as mais estáveis, enquanto as demais são consideradas metaestáveis, podendo ser estabilizadas por impurezas presentes no meio. Todas

essas fases possuem estrutura de octaedros distorcidos, sendo a forma como esses octaedros estão conectados varia. Na Tabela 1 são apresentadas as fases juntamente com suas respectivas estruturas e observações.

Tabela 1: Fases dos polimorfismos do óxido de nióbio, com suas respectivas estruturas e observações, adaptada de Pinto (2018).

Fase	Estrutura	Observação
TT	pseudo-hexagonal ou monoclinica	Menos cristalina que a fase T
T	Ortorrômica	Obtidas a baixas temperaturas, e a fase mais estudada.
B	Monoclinica	Grande semelhança com a estrutura do rutilo (TiO ₂)
M	Tetraédrica	Fase metaestável da H-Nb ₂ O ₅
H	Monoclinica	Fase mais organizada e termodinamicamente estável

Fonte: Autoria própria (2023).

As diferentes morfologias dos materiais de nióbio, em especial ao Nb₂O₅, devido ao seu polimorfismo, exercem influência significativa em suas propriedades e aplicações. Portanto, a escolha adequada da técnica de síntese é de suma importância para a produção do material desejado.

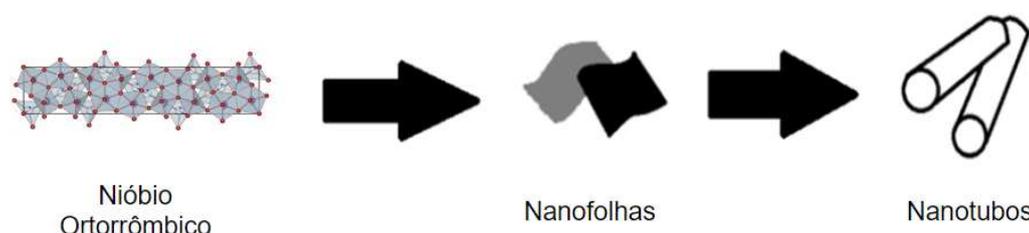
Entre as diversas outras aplicações, os materiais contendo nióbio ganharam grande visibilidade após estudos que demonstraram um aumento considerável na atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores que continham pequenas quantidades de nióbio (GUERRERO-PÉREZ, 2020; LACERDA JR e col., 2012; TANABE, 2003; ZIOLEK e SOBCZAK, 2017). Desde então, os estudos relacionados à aplicação de óxidos de nióbio como fase ativa ou suporte têm crescido consideravelmente desde a década de 90 (DO NASCIMENTO, L G, 2020; SKRODCZKY e col., 2019; ZIOLEK, 2003). Para ser utilizado na catálise ou como suporte, o óxido de nióbio deve apresentar algumas propriedades específicas, como uma elevada área superficial, apresentar grupos em sua superfície capazes de atuar como ácidos, oxidantes ou redutores, ou ainda que possam ser funcionalizados (ZIOLEK e SOBCZAK, 2017). Portanto, torna-se relevante promover mudanças morfológicas e polimórficas nesse óxido, a fim de alcançar tais propriedades (DO PRADO MARTINS, 2017; SKRODCZKY e col., 2019).

2.2 Modificação morfológica dos óxidos de nióbio

Na síntese de materiais para aplicação catálise heterogênea, é fundamental a produção de materiais altamente dispersos. O controle de variáveis, como tamanho de partícula e formato (bastões, fios, pratos, cubos e tubos), juntamente com o pH do meio reacional, temperatura de calcinação e a dispersão das espécies químicas de interesse, são indispensáveis (CORDENTE e col., 2001; FAN e col., 2013; LEITE e col., 2006; MOZETIČ e col., 2005). Dessa forma utilizar processos que possam realizar o controle morfológico desses materiais é de suma importância para o direcionamento das aplicações.

Existem algumas discussões acerca de como essas estruturas são formadas a partir do método hidrotérmico, de acordo com Lorençon (2012), por exemplo, esse processo se baseia na dissolução e cristalização simultânea. Inicialmente, a alta temperatura e concentração da solução básica desestabiliza as estruturas cristalinas do material de partida, resultando na formação de nanofolhas que podem ou não se enrolar espontaneamente para produzir nanotubos, conforme representado na Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática da formação dos nanotubos através do método hidrotérmico pelo processo de dissolução e cristalização simultânea.

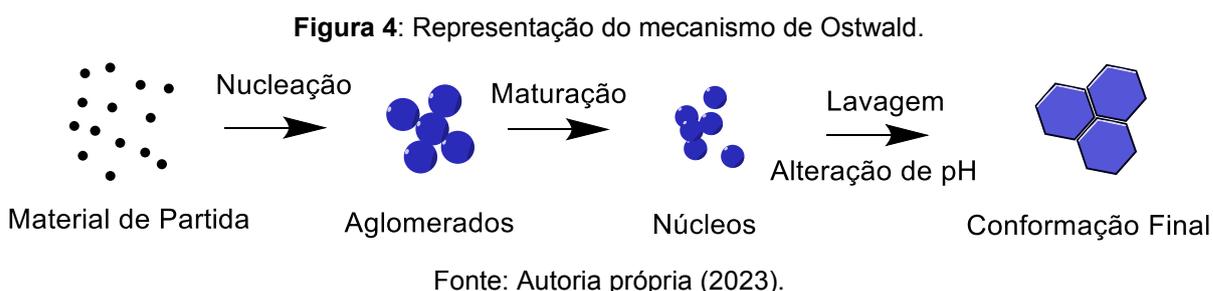


Fonte: Autoria própria (2023).

Outro mecanismo proposto pelos pesquisadores Luo e colaboradores envolve a oxidação da superfície do nióbio pelos oxigênios presentes na molécula da água, sob condições hidrotérmicas. Isso leva a formação de estruturas em forma de folhas, que posteriormente se dividem para reduzir a pressão e a energia, resultando na formação de estruturas tubulares (LUO e col., 2009).

O amadurecimento de Ostwald é outro mecanismo descrito na literatura para a formação de materiais nanoestruturados e está representado na Figura 4. Este foi proposto por Lin e col. (2012), é um processo que ocorre em duas etapas, na primeira etapa ocorre a nucleação das partículas, seguida pelo amadurecimento dos núcleos

no processo hidrotérmico. Na nucleação, os cátions do metal são precipitados por íons hidroxilas, formando partículas que se transformam em núcleos através de um rápido processo de oxidação e desidratação. Posteriormente, em uma segunda etapa, através da ligação orientada, por meio de ajuste de pH, ocorrem colisões efetivas entre os núcleos, resultando no crescimento dos cristais e, assim, finalizando o processo de amadurecimento (LIN e col., 2012).



Diversos métodos para a síntese de materiais nanoestruturados derivados dos precursores NaNbO_3 e Nb_2O_5 são relatados, esses materiais podem ser obtidos em diferentes formatos e tamanhos, dependendo do método e condições de síntese utilizados. Os métodos mais explorados são o sol-gel precipitação, anodização eletroquímica e o método hidrotérmico (BAVYKIN e WALSH, 2009; DO PRADO MARTINS, 2017; LEE e col., 2014; MANIQUE, 2015; REGONINI e col., 2013; RESENDE, 2012).

Dentre os diversos métodos propostos, o método hidrotérmico alcalino foi selecionado como metodologia para a síntese de estruturas morfologicamente modificadas nesse trabalho, devido ao seu processo ser de fácil controle dos parâmetros reacionais para produção de estruturas específicas, também pelo fato de ser um método econômico e de fácil utilização.

2.3 Método Hidrotérmico

O método hidrotérmico abriu novos caminhos para a síntese de materiais nanoestruturados com diferentes morfologias, possibilitando um controle preciso ao variar os parâmetros reacionais, como pH, meio reacional (ácido, base, oxidantes, solvente orgânico), temperatura e tempo de reação, para alcançar o tamanho e formato desejados da estrutura (RABA e col., 2016; TEIXEIRA e col., 2015; ZHU, Kongjun e col., 2012).

Essa técnica envolve a formação e crescimento de cristais que utiliza normalmente ambientes fechados como autoclaves e reatores sob pressão, onde uma solução aquosa é aquecida acima de sua temperatura de ebulição (SHI e col., 2013; ZHU, Huaiyong e colab., 2006). Essas condições podem acarretar processos de dissolução e recristalização de materiais que são pouco solúveis em condições normais, possibilitando o controle nas etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para obter os materiais com propriedades adequadas para a aplicação almejada (QIN e col., 2011; SOUSA FILHO e SERRA, 2015). Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento na solubilidade das espécies iônicas, que devido à baixa viscosidade da água, passam a ter maior cinesia, possibilitando uma maior velocidade na formação dos núcleos (BURDA e col., 2005). Essa metodologia, apresenta algumas vantagens como, o elevado grau de homogeneidade, temperaturas e pressões de síntese mais amenas, processo realizado em única etapa reacional, eliminação de procedimentos de calcinação, e o principal controle da morfologia do material, maior cristalinidade e facilidade de aplicação em escala industrial, os produtos não necessitam de um tratamento térmico posterior e apresentam baixo custo (SOUSA FILHO e SERRA, 2015; WU, Shu Ya e col., 2010).

Para obter compostos nanoestruturados de forma controlada, como supracitado é essencial ter um controle preciso das condições de síntese hidrotérmica tais como temperatura, tempo de reação, tipo de solvente utilizado e a concentração da base, razão sólido/líquido (BOUKRIBA e col., 2013; BURDA e col., 2005; FELÍCIO-FERNANDES e LARANJEIRA, 2000; WU, S Y e col., 2010). Existem diversos relatos e proposta de síntese de nanopartículas de nióbio através do processo hidrotermal.

Por exemplo Uekawa e colaboradores (2003) descrevem a dissolução do cloreto de nióbio (NbCl_5) em etanol, com posterior adição de uma solução aquosa de amônia ($0,3 - 1 \text{ mol.L}^{-1}$), porém, as nanopartículas sintetizadas não apresentaram fase cristalina. Luo e col (2009) utilizaram o nióbio metálico em água a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 dias, para a síntese de nanobastões com alta cristalinidade, enquanto Wen e col. (2011) empregaram folhas metálicas de nióbio com solução aquosa de fluoreto de amônio (NH_4F) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e obtiveram nanobastões e cones. Em outro estudo Lu e col. (1998) utilizaram o pentóxido de nióbio em uma solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH) (acima de 6 mol.L^{-1}) a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, obtendo como produto o niobato de potássio (KNbO_3) com morfologia de nanofios.

Nos estudos de BOUKRIBA e col. (2013) foi empregado o Nb_2O_5 como precursor e testou-se diversas concentrações da solução de NaOH, variando de 2 a 8 mol.L⁻¹. Essa mistura foi inserida em uma bomba digestora a 180 °C por um período de 6 horas. Posteriormente, o produto foi lavado com água destilada e etanol, resultando na obtenção do NaNbO_3 com estrutura de um prisma triangular com fase romboédrica. Em outro estudo, ZHU, Kongjun et al. (2012) utilizaram uma combinação de KOH e NaOH com concentrações variando de 0,6 a 1,6 mol.L⁻¹. Essa mistura foi submetida a aquecimento prévio em um sistema de autoclave a temperaturas entre 120 °C e 240 °C, por um intervalo de tempo que variou de 0,5 a 48 horas. O precipitado resultante passou por processos de lavagem com água deionizada, resultando na obtenção de um material com estruturas hexagonais e monoclinicas. Diversas morfologias foram obtidas, incluindo barras, cubos, fios e esferas pontiagudas.

NAWAZ et al. (2018) adotaram uma metodologia que envolveu a utilização de Nb_2O_5 e de NaOH. Essa mistura foi mantida em uma autoclave revestida de teflon, contendo água deionizada, a uma temperatura de 200 °C durante 12 horas. Os precipitados foram posteriormente lavados com água e etanol. O material resultante apresentou morfologia de nanocubos e a fase predominante foi identificada como cúbica do NaNbO_3 .

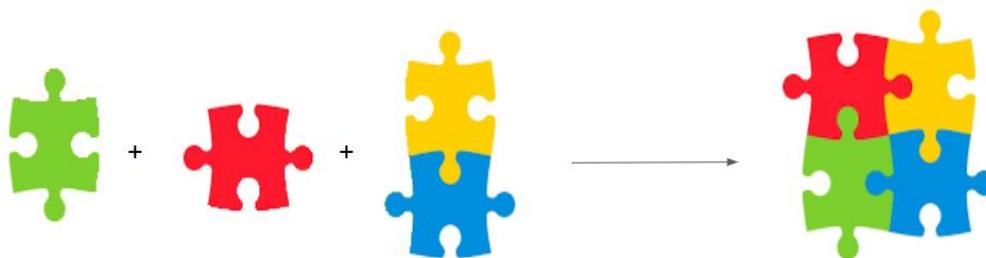
Diante dessas informações, verificou-se que a metodologia adotada e as condições reacionais influenciam na morfologia e estrutura dos materiais sintetizados, e conseqüente irá influenciar em suas propriedades e futuras aplicações. Portanto, neste trabalho será realizado a síntese de materiais derivados do Nb_2O_5 através do tratamento hidrotérmico alcalino para a avaliar a morfologia e estrutura do material, bem como, a eficiência catalítica e seletividade desses materiais na reação multicomponente de Mannich.

2.4 Reações Multicomponentes

As reações multicomponentes (MCRs) são comumente definidas como reações do tipo *one-pot* que envolvem três ou mais reagentes que se combinam em uma única etapa reacional para formar um produto com complexidade estrutural, contendo características estruturais dos reagentes de partida (HAMEED, 2021; REDDY e col., 2021; ROGERIO e col., 2016; ZHU, Jieping e BIENAYMÉ, 2006) (Figura 5). Essas reações têm sido empregadas como uma alternativa para produzir compostos mais complexos, reduzindo o número de etapas reacionais, tornando um

processo mais verde e eficiente. As vantagens que essas sínteses apresentam comparadas aos demais protocolos de múltiplas etapas, incluem eficiência e economia de átomos, visto que em uma única etapa é possível gerar um produto que de outra maneira necessitaria de diversas etapas de reação e purificação (CORES e col., 2022; HAMEED, 2021; ZHI e col., 2019).

Figura 5: Representação esquemática de uma reação multicomponente.



Fonte: Autoria própria (2023).

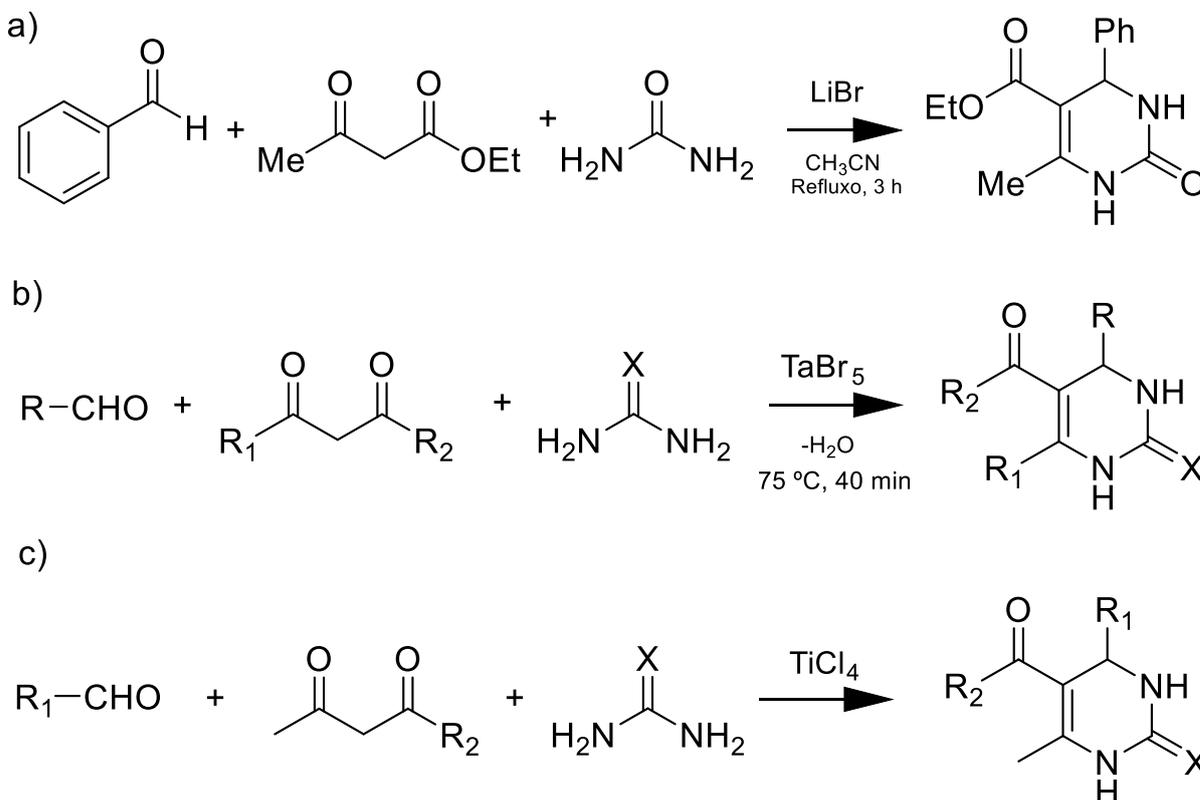
Quando analisadas a nível molecular, as MCRs podem ser vistas como sequências de reações em que uma das espécies se torna mais reativa em relação a outro reagente presente no meio reacional, resultando na obtenção do produto final (DOMLING e col., 2012; HORVATH e ANASTAS, 2007; ZHU, Jieping e BIENAYMÉ, 2006).

Da mesma maneira, as MCRs também são interessantes devido a sua regioseletividade, quimiosseletividade e estereosseletividade, associadas ao potencial para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas que sejam mais sustentáveis.

Com o intuito de aumentar os rendimentos e seletividade nas reações, alguns ácidos de Lewis vêm sendo estudados como catalisadores. MAITI e col. (2003) utilizaram o brometo de lítio (LiBr) como um catalisador na reação entre o benzaldeído, acetoacetato de etila e ureia para formar a dihidropirimidinona (Figura 6a), sendo o produto obtido com rendimento de 92%. AHMED e VAN LIER, (2007) relatou a síntese do 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-(DHPMs) a partir do aldeído, acetoacetato de etila ou trifluoroacetato de etila e ureia, na presença do pentabrometo de tântalo (TaBr₅) como catalisador (Figura 6b), o produto foi obtido com rendimentos que variaram de 82 a 98%. NAGAWADE e col. (2005) exploraram o tetracloreto de titânio (TiCl₄) como catalisador na síntese do 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-onas utilizando

como reagentes um aldeído, um composto 1,3-dicarbonil e ureia ou triureia (Figura 6c), o produto foi obtido com rendimentos de 84 a 95%.

Figura 6: Representações de reações multicomponentes de Biginelli, utilizando catalisadores ácidos de Lewis (a) LiBr, (b) TaBr₅ e (c) TiCl₄.



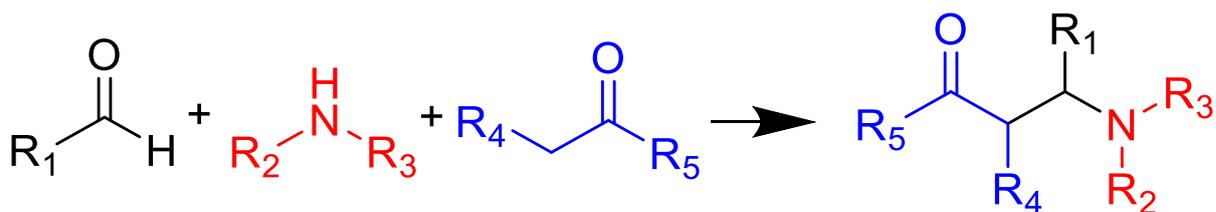
Nota: Figura (b) e (c) X= O ou S

Fonte: Autoria própria (2023).

Existem algumas reações que são classificadas como MCRs, alguns exemplos são as reações de Ugi e Passerini que englobam o isocianeto como intermediário, e a de Strecker, Biginelli e de Mannich que envolvem o grupo imina como intermediário (CORES e col., 2022; ZHI e col., 2019).

Dentre as reações multicomponente, destaca-se a reação de Mannich, que consiste em uma condensação entre uma amina primária ou secundária, um aldeído e um reagente que contenha pelo menos um hidrogênio enolizável, sendo comum o uso de cetonas, gerando um composto β -amino carbonilado (base de Mannich), como mostra a Figura 7 (CHAI, She Jie e col., 2010; FILHO e col., 2017; LIMA, 2012).

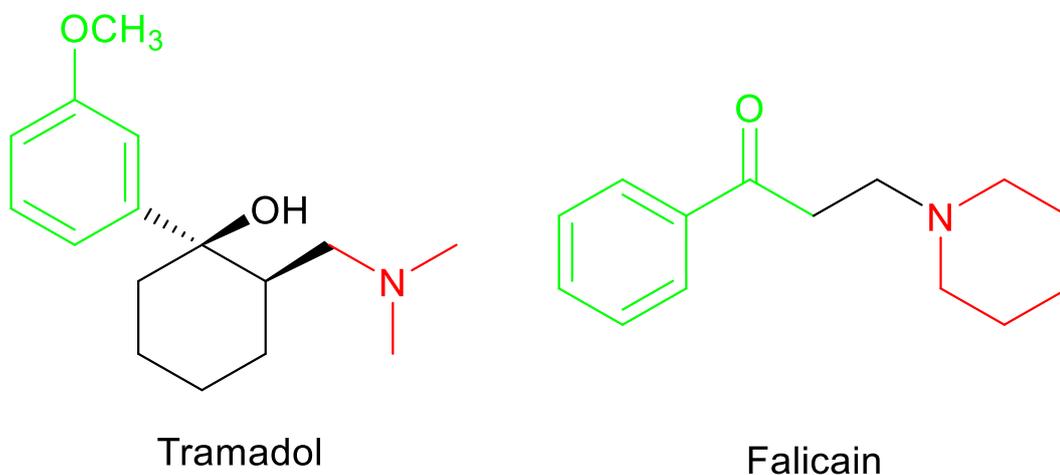
Figura 7: Representação da Reação de Mannich levando a formação de compostos β -aminocarbonilados.



Fonte: Autoria própria (2023).

Essa reação tem sido utilizada na síntese de moléculas bioativas e produtos naturais, devido à sua aplicação em amplo espectro de ação medicinal, incluindo atividade citotóxica, anticancerígena, antibacteriana, antifúngica, analgésica, anti-inflamatória, entre outras. Exemplos de produtos obtidos a partir das bases de Mannich incluem o tramadol, utilizado como analgésico, indicado para tratamento da dor moderada a grave, e o falicain que é usado como um anestésico local, conforme representado na Figura 8 (ALLOCHIO FILHO e col., 2013; BALA e col., 2014; DUNN e col., 2010; FILHO e col., 2017; IWANEJKO e col., 2018).

Figura 8: Exemplos de produtos obtidos a partir das bases de Mannich que podem ser usados como fármacos.

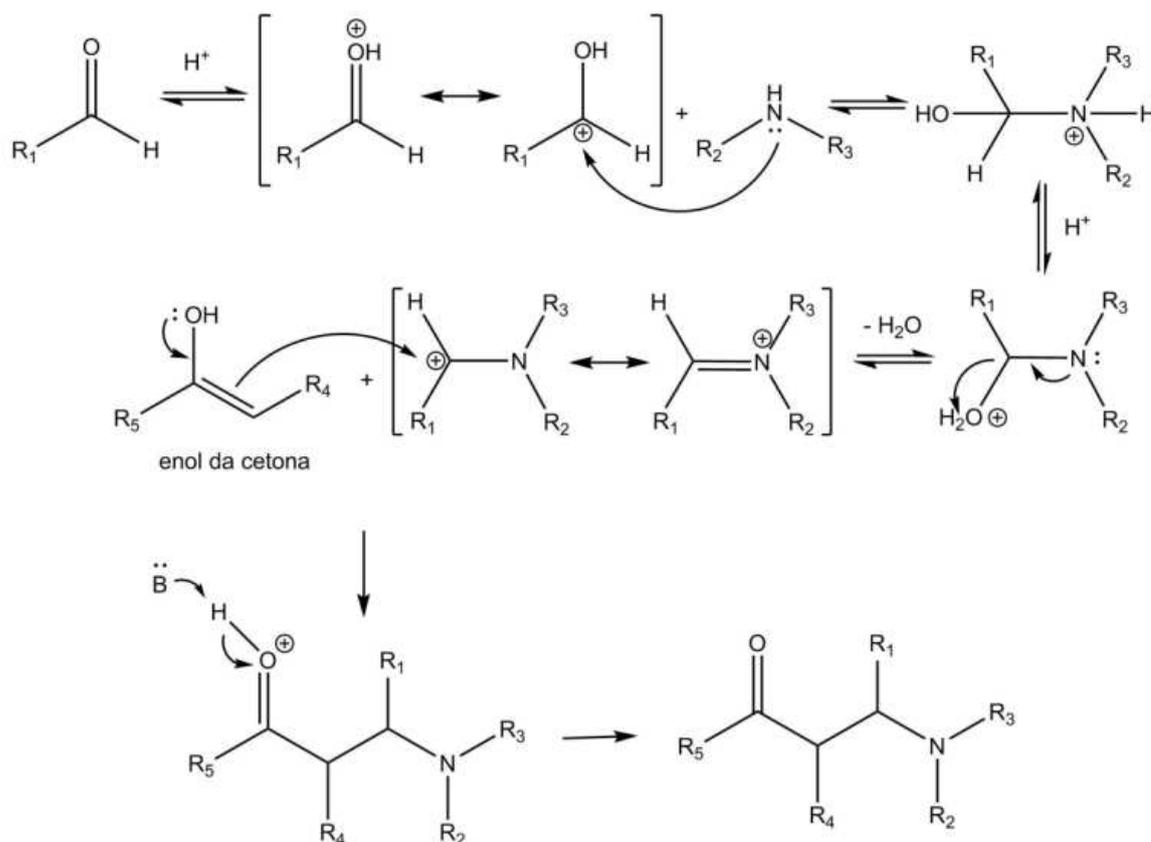


Fonte: Autoria própria (2023).

Geralmente, catalisadores ácidos são empregados na síntese das bases de Mannich, onde a adição da amina ao composto carbonílico não enolizável leva à formação do intermediário “hemiaminal”, (MARTINS e col., 2017). Em seguida, esse intermediário perde uma molécula de água, formando o íon imínio, que reage com o composto carbonílico enolizável em uma reação do tipo aldólica, resultando no produto final β -aminocarbonilado, conhecido como base de Mannich, conforme

representado na Figura 9 (WANG e col., 2011). Devido ao aldeído, o grupo carbonílico enolizável, bem como o íon imínio formado serem pró-quirais, dependendo dos reagentes de partida e do catalisador utilizado, o produto pode ser obtido de forma diastereosseletiva e/ou enantiosseletiva.

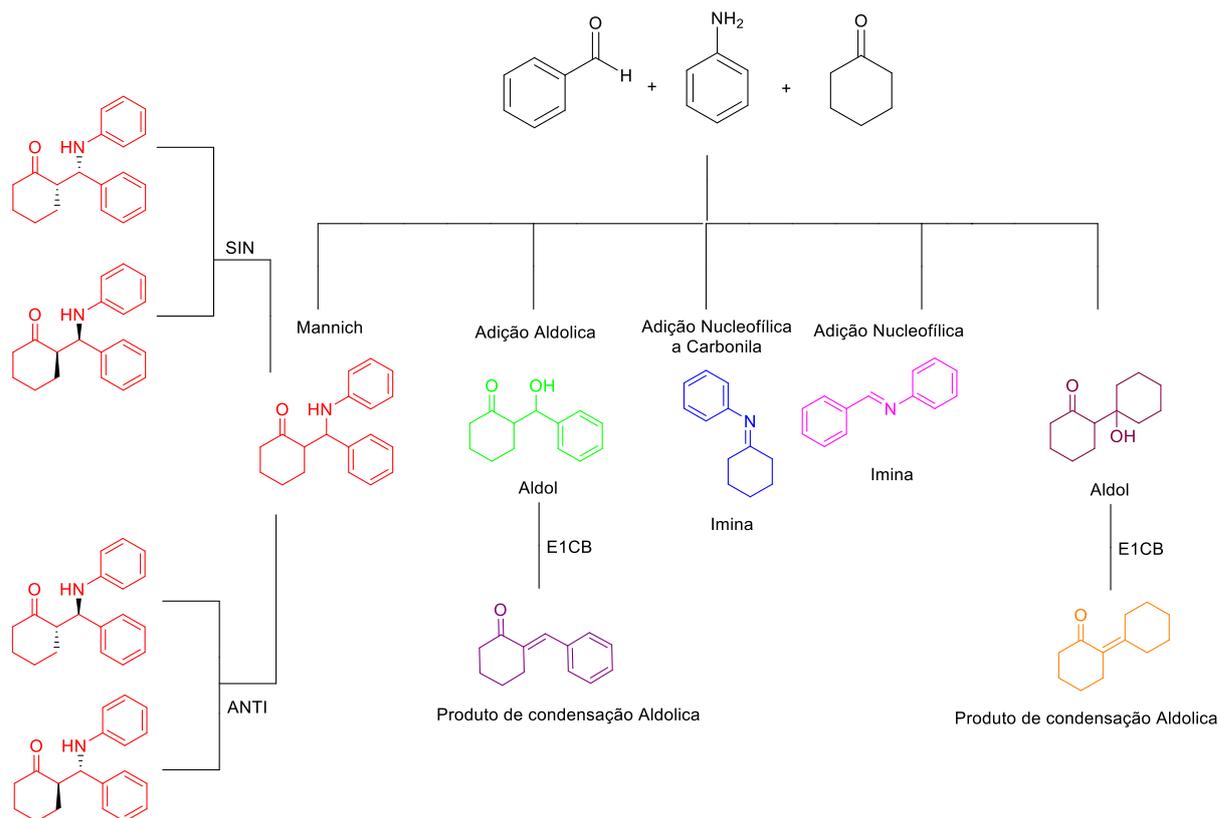
Figura 9: Mecanismo da reação de Mannich utilizando um catalisador ácido.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 10 tem uma representação esquemática do produto gerado pela reação de Mannich e os possíveis subprodutos gerados devido a presença dos reagentes de partida no meio reacional.

Figura 10: Representação esquemática do produto gerado pela reação de Mannich e os possíveis subprodutos gerados pela presença dos reagentes na reação.



Fonte: Autoria própria (2023).

2.4.1 UTILIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES MULTICOMPONENTES

A fim de melhorar a eficiência catalítica e seletividade nas reações MCRs, e recuperação do catalisador para serem reutilizados subsequentemente, catalisadores heterogêneos ácidos são requeridos, buscando proporcionar eficiência e maior simplicidade no processo (DO NASCIMENTO, Letícia Gomes e col., 2020).

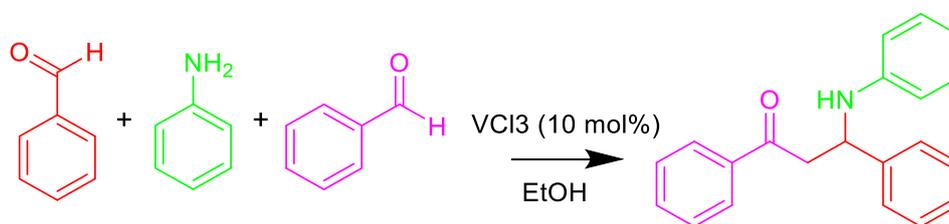
A nanocatálise é um campo em rápido crescimento que frequentemente emprega nanopartículas em uma variedade de aplicações, como mencionado anteriormente. Algumas características que o material deve apresentar para atuar como catalisador são; alta seletividade, boa estabilidade térmica, baixo custo, e a capacidade de ser recuperado do meio reacional para posterior uso em diferentes ciclos reacionais, mantendo a atividade catalítica e diminuindo o tempo de reacional (REDDY e col. 2021; SIQUEIRA, 2017).

Os catalisadores convencionais para a reação de Mannich incluem ácidos minerais, organocatalisadores como a L-prolina, alguns ácidos de Lewis, como $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (DAI e col., 2010) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (HONG e col., 2009), NbCl_5 (WANG, Rui e col., 2007)(AKIYAMA e col., 2005). Alguns desses métodos têm desvantagens, como

longos tempos de reação, uso de substâncias tóxicas, catalisadores caros e não recuperáveis (KASSAEE e col., 2011).

Khan e Pal relatam a síntese de β -aminocarbonilas a partir de reações multicomponentes envolvendo iminas formadas *in situ* e cloreto de vanádio (III) - VCl_3 (Figura 11). Os produtos foram obtidos com bons rendimentos variando de 79-91%. Nesse mesmo trabalho, os autores relatam o uso do $NbCl_5$ na reação de Mannich, levando a formação do 2-[fenil (fenilamino metil)] ciclohexanona com 95% de rendimento (KHAN e PAL, 2012).

Figura 11: Representação esquemática da reação de Mannich levando a formação do β -aminocarbonilado, utilizando com catalisador uma nanopartícula de VCl_3 .



Fonte: Autoria própria (2023).

M.Z. Kassaee e colaboradores relataram o uso de nanopartículas de TiO_2 como catalisador na reação de Mannich levando a formação dos β -aminocarboniladas com bons rendimentos e estereosseletividade (Figura 12). O produto foi obtido com rendimentos de 47 a 90% e razão diastereoisomérica de 55:45-85:15 (*anti:sin*). O catalisador foi reutilizado 4 vezes sem perda significativa na atividade catalítica (KASSAEE e col., 2011).

Figura 12: Representação esquemática da reação de Mannich levando a formação do β -aminocarbonilado, utilizando com catalisador uma nanopartícula de TiO_2 .

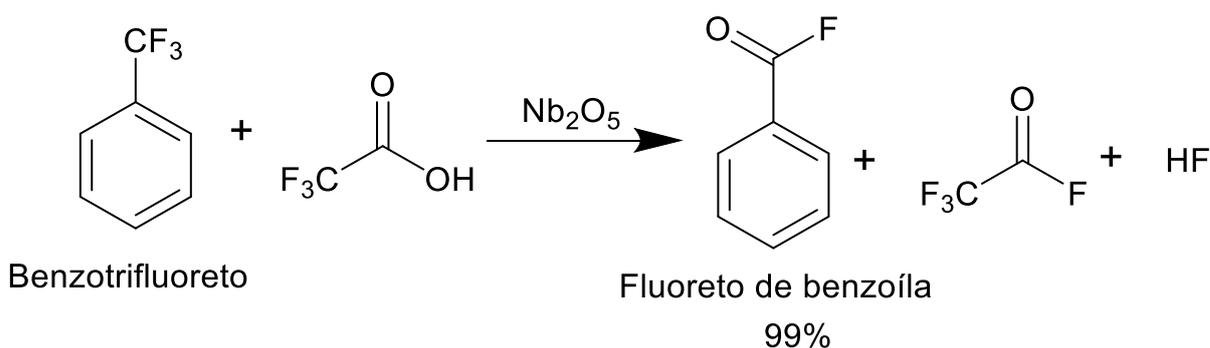


Fonte: Autoria própria (2023).

Já o óxido de nióbio, além de ser amplamente disponível no mercado, possui um desempenho catalítico elevado e tem se destacado como catalisador sólido em uma ampla variedade de reações químicas.

Zakzeski e colaboradores relatam a síntese do fluoreto de benzoíla, a partir de benzotrifluoreto usando como catalisador nanoestruturas de Nb_2O_5 (Figura 13). O produto foi obtido com conversões superiores a 99% (ZAKZESKI e col., 2009).

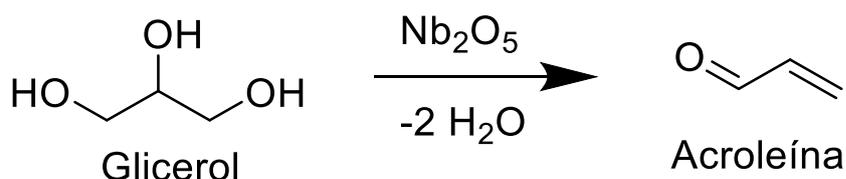
Figura 13: Representação da preparação do fluoreto de benzoíla a partir do benzotrifluoreto.



Fonte: Autoria própria (2023).

Chai e colaboradores investigaram o uso do Nb_2O_5 nas reações de desidratação do glicerol para a formação da acroleína em fase gasosa (Figura 14) (CHAI, Song-Hai e col., 2007). O produto foi obtido com conversões de 40 a 100 %.

Figura 14: Representação da reação de desidratação do glicerol em acroleína.



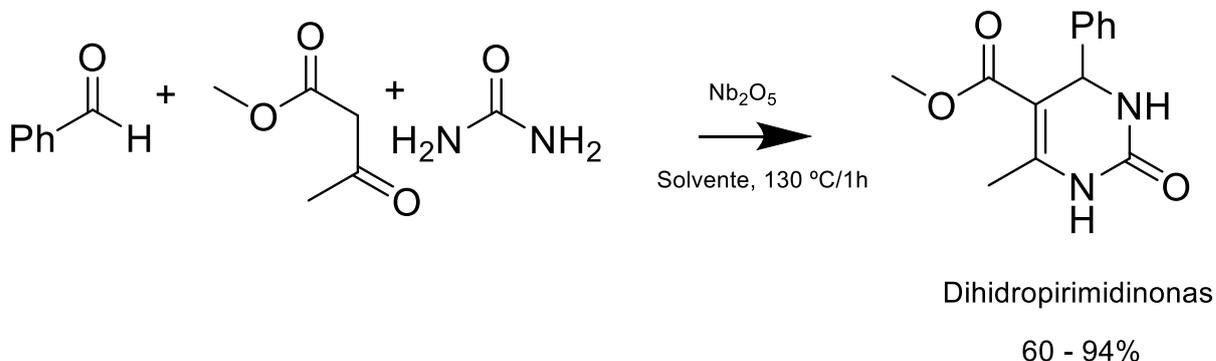
Fonte: Autoria própria (2023).

Esses catalisadores de óxido de nióbio também têm demonstrado eficiência catalítica em reações de esterificação, como relatado por Srilatha e colaboradores. Onde os pesquisadores abordam a esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa com o metanol. Os respectivos ésteres foram obtidos com conversões entre 95 a 100% (SRILATHA e col., 2009).

O Nb_2O_5 também tem sido utilizado como catalisador em reações multicomponentes. Por exemplo, Nascimento (2020) relata a síntese do

dihidropirimidinonas via reação de Biginelli, (Figura 15). O Nb_2O_5 apresentou elevado desempenho catalítico, sendo que o respectivo produto foi obtido com rendimentos de 60 a 94%.

Figura 15: Representação da síntese do dihidropirimidinonas via reação de Biginelli.



Fonte: Autoria própria (2023).

A atividade catalítica do Nb_2O_5 nas reações citadas está diretamente relacionada as propriedades do material, como agente redox, fotossensibilidade e elevada acidez. Essas características, aliadas às múltiplas formas cristalinas que o Nb_2O_5 pode apresentar, conferem a essas partículas subatômicas crescente interesse e ampla aplicação na síntese orgânica.

Apesar de haver na literatura exemplos de nanocatalisadores metálicos catalisando reações de Mannich, os materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 ainda não foram explorados nas reações multicomponente de Mannich.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar materiais nanoestruturados derivados do óxido de nióbio pelo método alcalino hidrotérmico e avaliar sua aplicação como catalisador nas reações multicomponentes de Mannich, visando obter compostos β -aminoscarbonilados de forma eficiente e seletiva.

3.2 Objetivos Específicos

- Investigar a influência de parâmetros reacionais, como temperatura e tempo de reação, na morfologia dos materiais obtidos;
- Caracterizar os materiais sintetizados utilizando diversas técnicas, como microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e área superficial, a fim de identificar de que forma a variação dos parâmetros reacionais afetam as propriedades físico-químicas dos materiais;
- Avaliar a eficiência catalítica e a seletividade dos materiais sintetizados na reação de Mannich, comparando os resultados obtidos com outros catalisadores amplamente utilizados nesse tipo de reação;
- Buscar compreender a relação entre a estrutura dos catalisadores e suas propriedades catalíticas;
- Avaliar e quantificar os produtos reacionais através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton;
- Realizar uma comparação abrangente da eficiência catalítica dos materiais sintetizados em relação a outros catalisadores disponíveis na literatura, a fim de avaliar seu potencial como catalisadores para reações multicomponentes.

4. METODOLOGIA

Inicialmente foi realizada a síntese dos materiais nanoestruturados derivados do óxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método hidrotérmico alcalino. Na Tabela 2, encontram-se os materiais com suas respectivas nomenclaturas, que serão usados no decorrer do trabalho.

Tabela 2: Nomenclatura das amostras obtidas por meio do tratamento hidrotérmico alcalino.

Nomenclatura	Material	Temperatura (°C)	Tratamento hidrotérmico	Tempo (horas)
Nb_2O_5	material de partida	-	-	-
NpNb-24.1	material nanoparticulado	120	1	24
NtNb-24.1	nanotubos	140	1	24
NtNb-24.2	nanotubos	140	2	24
McNb-48.1	microcubos	140	1	48
McNb-48.2	microcubos	140	2	48
McNb-24.1	microcubos	160	1	24

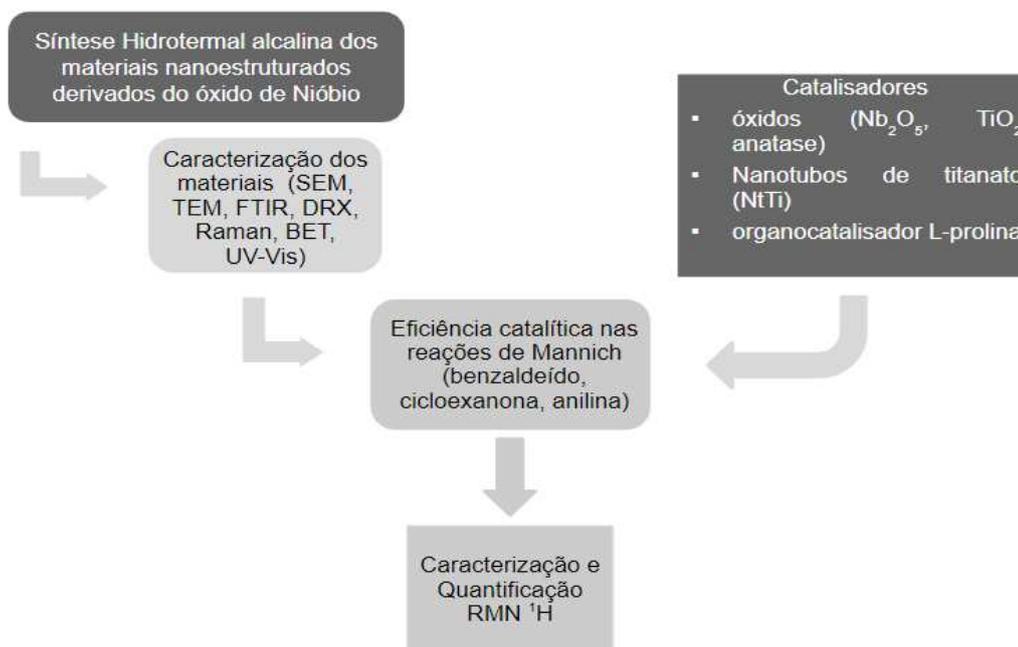
NOTA: Todas as amostras foram preparadas com solução concentrada de NaOH (9 mol.L⁻¹).

Fonte: Autoria Própria (2023).

Os materiais foram caracterizados utilizando diversas técnicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura e transmissão (SEM e TEM), análises espectroscópicas (FTIR e RAMAN), difratometria de raios X (XRD) e análise da área superficial específica (pelo método BET). Além disso, foram determinados os valores de *bandgap* por meio da absorção de radiação ultravioleta (UV-vis), utilizando o método *Kubelka-Munk*. Em paralelo avaliou-se a eficiência catalítica dos materiais na reação de Mannich entre o benzaldeído, anilina e ciclohexanona, utilizando diferentes catalisadores comerciais (Nb_2O_5 da marca CBMM e TiO_2 anatase da Degussa P25), bem como suas formas nanoestruturadas (nanotubos de titânio - NtTi, previamente sintetizados por KOSCTIUK, (2019), e nanotubos e microcubos de óxido de nióbio sintetizados pelo método hidrotermal alcalino, material sintetizado nesse trabalho).

Além disso, os resultados obtidos foram comparados utilizando o organocatalisador L-prolina, da marca Synth. Os produtos obtidos dessas reações foram caracterizados por técnica espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H). A Figura 16 representa um fluxograma das etapas envolvidas nesse trabalho.

Figura 16: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.1 Síntese dos materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico alcalino

A síntese dos materiais nanoestruturados derivados do óxido de nióbio foi realizada pelo método hidrotérmico alcalino, adaptado da metodologia de Lorençon (JACOBSEN, 2016; KOSCTIUK, 2019; LORENCON, 2012) e em continuação do trabalho de conclusão de curso da aluna Thays Cordeiro da Silva (2019).

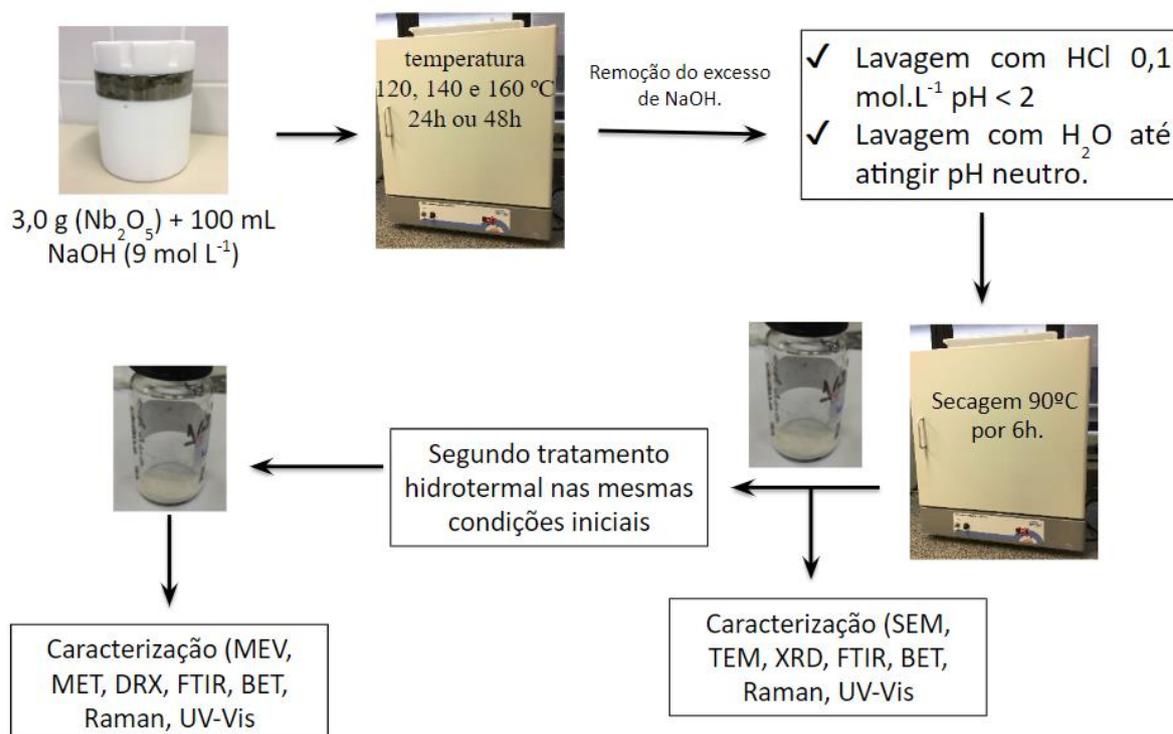
Inicialmente, o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comercial (HY-340, CBMM) foi lavado para remover possíveis impurezas. Para isso utilizou-se cerca de 100 mL de água de ultrapura retirada de um equipamento de osmose reversa, sendo o sólido branco separado por precipitação. Esse processo foi repetido 5 vezes consecutivas. Posteriormente, o material foi seco em estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Em um reator de Teflon de 150 mL, foram adicionados 3,0 g de óxido de nióbio lavado e 100 mL uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) da marca Neon, com

pureza de 98,6%, na concentração de 9 mol L^{-1} . O reator foi mantido em estufa nas temperaturas de 120, 140 e $160 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 ou 48 horas. Ao término da reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. O residual da base que se encontrava como sobrenadante foi retirado e o sólido branco resultante foi lavado com uma solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir um pH inferior a dois, seguido de lavagem com água de osmose até pH neutro.

O sólido branco obtido foi seco em estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 6 horas. Uma porção desse material foi separada para uma primeira caracterização. Para algumas condições reacionais, $0,5 \text{ g}$ do material foi submetido a um novo tratamento hidrotérmico, seguindo as mesmas condições reacionais supracitadas. A Figura 17 apresenta uma representação esquemática dos procedimentos adotados para a síntese dos materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 .

Figura 17: Representação esquemática dos procedimentos de síntese dos materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 .



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 Caracterização dos materiais nanoestruturados derivados do Nb₂O₅ sintetizados pelo método hidrotérmico alcalino

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando diferentes técnicas. A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi realizada utilizando um microscópio eletrônico da marca ZEISS, modelo EVO MA15, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR. As amostras na forma de pó foram dispostas em uma fita adesiva dupla face de carbono colada sobre o porta amostras, não necessitando de metalização. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi realizada utilizando um equipamento da marca JEOL JEM 1200EX-II, localizado no CME-UFPR (Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná), com resolução do equipamento de 0,5 nm. Para a preparação das amostras, estas foram homogeneizadas em etanol em um banho de ultrassom e gotejada sobre a tela de cobre de 300 *mesh* com filme de *formvar*/carbono. A caracterização por Difração de Raios X (XRD) foi realizada utilizando um equipamento D2 PHASER equipado com radiação de cobre (tubo selado), filtro de níquel e detector LYNXEYE do CMCM. O difratograma foi registrado com varredura angular 2θ entre 5 e 80° na geometria de Bragg Brentano, a programação foi 0,02° para o campo de amostragem e o tempo predefinido de 0,6 segundos. Para os cálculos do tamanho do cristalito (t_c), esse foi relacionado com a largura e a meia altura do pico (β) dos difratogramas em radianos, considerando o fator de forma de Scherrer (k) como 0,91, o comprimento de onda da radiação incidente (λ) do equipamento foi de 0,154 nm, e o valor em grau (θ) de cada pico dependente de cada amostra (PEREIRA, 2019), conforme Equação 1:

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 1}$$

Análises espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, realizados na central de análises do departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina (CFM - UFSC). As medidas foram realizadas no intervalo entre 400 e 4000 cm⁻¹, empregando pastilhas de KBr. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento Confocal Witec alpha 300R do CME-UFPR de resolução lateral de 200 nm e vertical de 500 nm, empregando um laser de 633 nm (vermelho). A área

superficial específica foi determinada por adsorção/dessorção de nitrogênio na temperatura de 77 K, usando como equipamento o 1000e Nova Quantachrome do PPGQ-UFSC. Antes da análise, cada amostra foi degaseificada a 150 °C por 2h para remover a umidade residual e substâncias voláteis que pudessem estar adsorvidas na superfície do material. A determinação dos valores de *band gap* foi realizada por espectrofotometria de refletância na região do ultravioleta-visível (UV-vis) utilizando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Carry 50Conc com lâmpadas de tungstênio e deutério localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR. Para a análise, foi adaptada uma lâmina onde aplicou-se a amostra misturada com nujol. Os valores de refletância (R) foram convertidos em absorbância (K) mediante a Equação 2.

$$K = (1 - R)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Foram então calculados os valores de coeficiente de espalhamento (S), usando a Equação 3 e a função de Kubelka-Munk utilizando a Equação 4.

$$S = 2R \quad \text{Equação 3}$$

$$F(R) = K/S \quad \text{Equação 4}$$

Por fim, a energia (e) foi determinada em eV, utilizando a Equação 5.

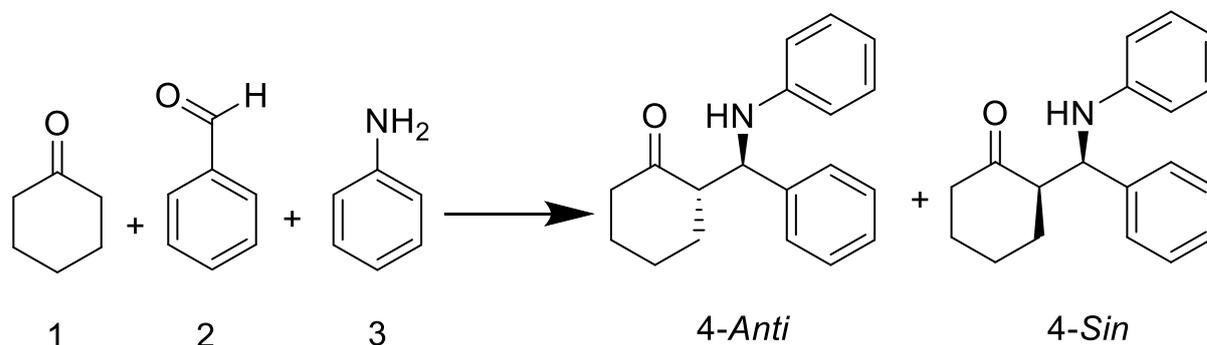
$$E = h\nu \quad \text{Equação 5}$$

Onde h é a constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ eV.s), e ν é a razão da velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) pelo comprimento de onda (LANDI JR e colab., 2022).

4.3 Reações Multicomponentes de Mannich

A reação de Mannich foi realizada utilizando benzaldeído (Vetec, 99%), anilina (Reatec, 99%) e a ciclohexanona (Reatec, 99%) como reagentes de partida. O procedimento experimental foi adaptado da KOSCTIUK, (2019), e a reação está representada na Figura 18.

Figura 18: Representação esquemática da reação de Mannich com a formação do produto final 2-[fenil (fenilamino) metil] ciclohexanona (**4**).



Fonte: Autoria própria (2023).

Em um frasco âmbar de 40 mL, foram adicionados os reagentes anilina (1 mmol, 91 μ L), benzaldeído (1 mmol, 102 μ L) e ciclohexanona (1 mmol, 103 μ L) em 5 mL de etanol. Nessa mistura reacional foram adicionados os catalisadores ácidos (15 mmol% em relação aos reagentes de partida), conforme descrito na Tabela 3. A reação foi realizada sob agitação em um *shaker* do tipo dubnoff a 180 rpm, na temperatura de 45 °C, durante 24 horas. O progresso da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada com fase móvel de *n*-hexano:acetato de etila (8:2) utilizando iodo como revelador.

Ao término da reação, o catalisador foi removido por filtração simples, e a solução remanescente foi extraída simultaneamente com 5 mL de acetato de etila e 5 mL de água deionizada saturada em cloreto de sódio. Esse procedimento foi repetido 2 vezes para cada amostra. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente orgânico remanescente removido sob pressão reduzida utilizando um rotaevaporador. O sólido amarelo obtido foi caracterizado e os resultados de conversão (%) e razão diastereoisomérica (dr) determinados através das áreas de integração utilizando Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1 H) realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN) da UFPR, em um equipamento Bruker DPX-200 de 4.7 Tesla, utilizando como solvente o clorofórmio deuterado.

Tabela 3: Massa de catalisadores utilizados na reação de Mannich entre o benzaldeído, anilina e ciclohexanona.

Entrada	Catalisador	Massa (mg)
1	Nb ₂ O ₅	25
2	NpNb-24.1	15
3	NtNb-24.2	15
4	McNb-48.2	15
5	TiO ₂ anatase	15
6	NtTi*	15
7	L-prolina	20

Nota: Condições reacionais: anilina (1 mmol; 91 µL), benzaldeído (1 mmol; 102 µL) e ciclohexanona (1 mmol; 103 µL), 5 mL de etanol, 180 rpm, 45 °C, 24 h. Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), nanopartículas de nióbio (NpNb-24.1 sintetizado a 120 °C utilizando como base NaOH 9 mol.L⁻¹ por 24 h), material nanotubular de nióbio (NtNb-24.2 sintetizado a 140 °C, utilizando como base NaOH 9 mol.L⁻¹ por 24 h), Microcubos de nióbio (McNb-48.2 sintetizado a 140 °C, utilizado como base NaOH 9 mol.L⁻¹ por 48 h), Dióxido de Titânio anatase (TiO₂), Nanotubo de Titânio (NtTi).

* Sintetizado de acordo com KOSCTIUK, (2019).

Fonte: Autoria Própria (2023).

Os resultados de conversão (C) ao produto reacional foram calculados seguindo a Equação 6.

$$C = \frac{(\text{área do produto})}{(\text{área do produto}) + (\text{área do reagente})} * 100\% \quad \text{Equação 6}$$

$$dr = \frac{(\text{área do isômero ANTI})}{(\text{área do isômero ANTI}) + (\text{área do isômero SIN})} * 100\% \quad \text{Equação 7}$$

Os valores de deslocamento químico foram medidos em parte por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas de cada pico do espectro de RMN ¹H foram calculados por integração eletrônica por meio do programa TopSpin e as multiplicidades descritas da seguinte forma: s - singleto; d - duplete; t - triplete; qua - quadruplete; qui – quinteto; m-multipletos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese de materiais nanoestruturados derivados do Nb_2O_5 por meio do método hidrotérmico alcalino

5.1.1 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS POR MEIO DA SEM E TEM

Inicialmente, foi realizada a lavagem do pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (HY- 340) com água de osmose. O sólido branco resultante foi denominado Nb_2O_5 e utilizado como material de partida na síntese alcalina hidrotermal.

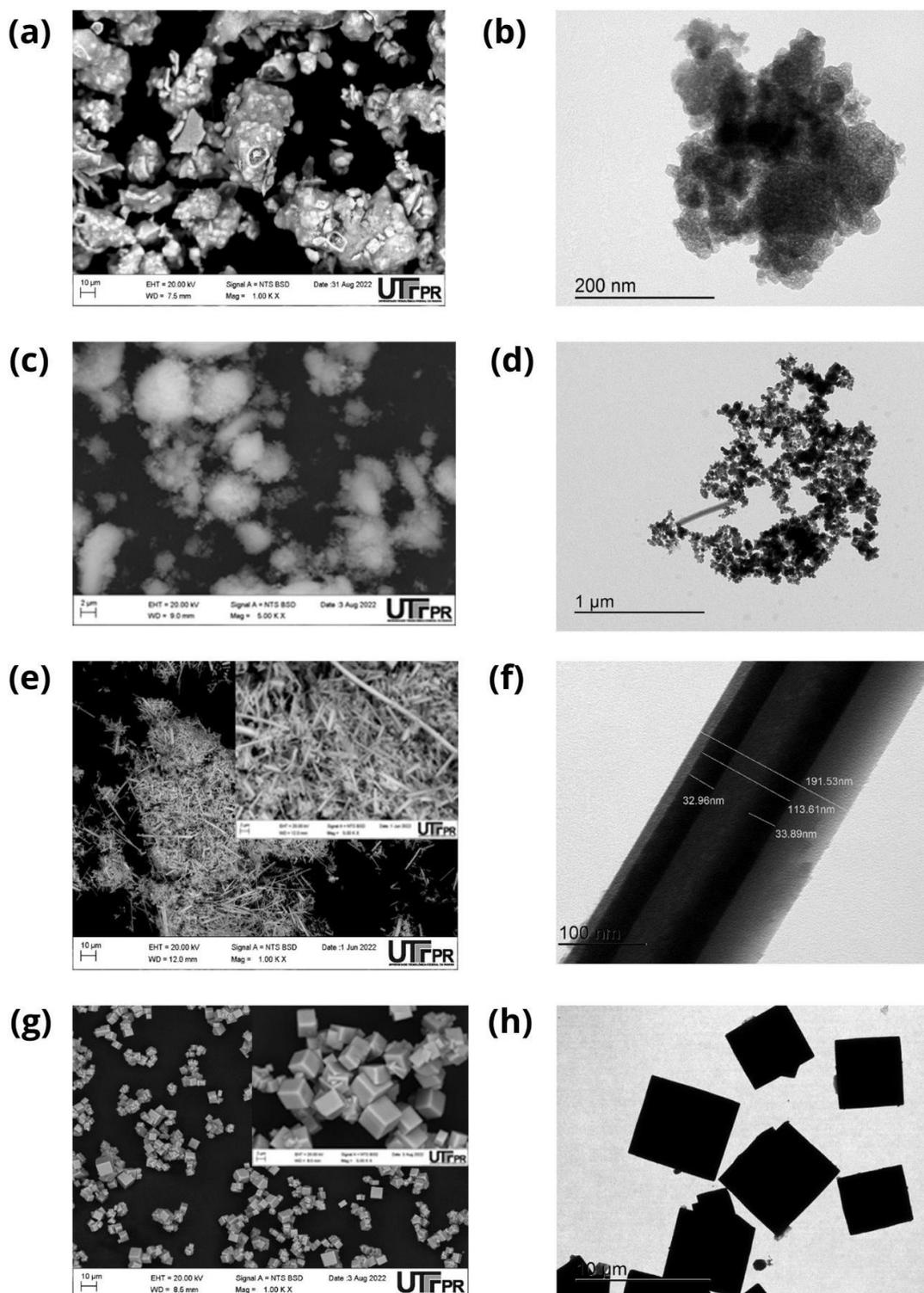
Posteriormente, foram realizadas três sínteses hidrotermais alcalinas variando a temperatura. As temperaturas selecionadas para esse estudo foram 120, 140 e 160 °C, enquanto a concentração da base e o tempo reacional foram fixados em 9 mol L⁻¹ (NaOH) e 24 h, respectivamente. A morfologia do material de partida (Nb_2O_5), bem como dos materiais sintetizados, foi caracterizada inicialmente pelas imagens de micrografia (SEM e TEM) (Figura 19).

Através das micrografias representadas nas Figuras 19a e 19b são referentes ao Nb_2O_5 sem tratamento hidrotérmico. Nessas figuras pode-se observar a presença de material amorfo, com tamanho de 200 nm, sem a presença de materiais nanoestruturados ou com formato definido.

A temperatura de 120 °C (Figuras 19c e 19d) favorece a formação de nanopartículas com diâmetros variando de 0,7785 a 220 nm. A 140 °C (Figuras 19e e 19f), ocorre a formação de estruturas tubulares na forma de nanotubos, com diâmetros variando de 192,07 a 531,5 nm. Ao aumentar a temperatura para 160 °C (Figuras 19g e 19h), a morfologia dos produtos muda drasticamente de nanotubos para microcubos maciços, com diâmetros que variam de 3,16 até 5,59 μm .

De acordo com a literatura, a temperatura aplicada ao sistema hidrotermal exerce uma forte influência na solubilidade das diferentes espécies. Além disso, esse fator também tem efeitos diretos no crescimento das partículas e na formação morfológica das estruturas. Estudos anteriores indicam que o aumento da temperatura favorece a cristalinidade do material e afeta o tamanho da área superficial (DOS SANTOS, A P B e col., 2020; LIMA, 2021; MOURÃO, 2012).

Figura 19: Micrografias do Nb_2O_5 lavado e dos materiais formados a partir do tratamento hidrotérmal do Nb_2O_5 , variando a temperatura. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a), (c), (e) e (g); imagens de microscopia eletrônica de transmissão (b), (d), (f) e (h)



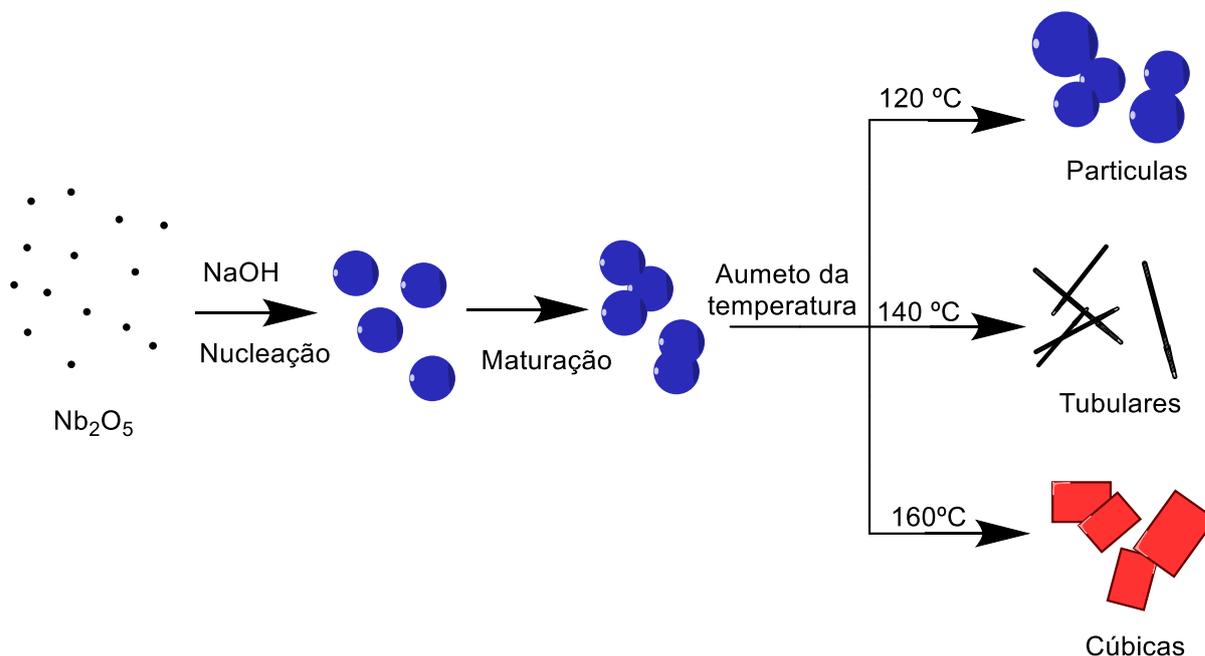
Nota: Condições reacionais: óxido de nióbio (Nb_2O_5) (3,0 g); solução de hidróxido de sódio (100 mL, 9 mol L^{-1}), 24 horas. (a) e (b) Nb_2O_5 , (c) e (d) material sintetizado a 120 $^{\circ}\text{C}$, (e) e (f) material sintetizado a 140 $^{\circ}\text{C}$ e (g) e (h) material sintetizado a 160 $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autoria própria (2023).

Com base nos resultados das imagens de SEM e TEM, é possível sugerir um mecanismo de crescimento das partículas, envolvendo várias etapas. Nesse mecanismo, o crescimento ocorre a partir de partículas menores, que se dissolvem e se precipitam em partículas maiores. A dissolução inicial do Nb_2O_5 em solução concentrada de NaOH resulta na formação de muitos núcleos que, na temperatura de 120 °C, é levado à formação de nanopartículas. À medida que a reação ocorre em temperaturas superiores a 120 °C, essas nanopartículas se agregam de formas diferentes. Na temperatura de 140 °C são formadas estruturas tubulares com morfologias de nanofios, a 160 °C, devido a um aumento das colisões efetivas desses núcleos, ocorre a formação de estruturas maiores e com morfologias diferentes, como cubos. Esse processo é resultado da alta energia superficial das partículas menores, ocasionando sua solubilização e subsequente precipitação em partículas maiores, que são termodinamicamente mais estáveis (NAWAZ e col., 2018). O controle desses dois fatores (nucleação e crescimento) determina o tamanho e a forma dos nanomateriais. (FERREIRA, 2018; LIN e col., 2012).

Esse processo, denominado crescimento de Ostwald é representado na Figura 20, envolve a nucleação seguida pelo crescimento e agregação de cristais pequenos, formando uma estrutura mais estável. As nanopartículas possuem defeitos intrínsecos e se unem irreversivelmente mediante um processo orientado, resultando na formação de agregados policristalinos e estruturas cristalinas organizadas. A união orientada das nanopartículas elimina as interfaces entre elas, reduzindo a energia de superfície durante o processo de crescimento e formação das nanoestruturas (LIN e col., 2012).

Figura 20: Representação do mecanismo de Ostwald proposto para a síntese de nanoestruturas de Nb_2O_5 pela síntese hidrotérmica alcalina.

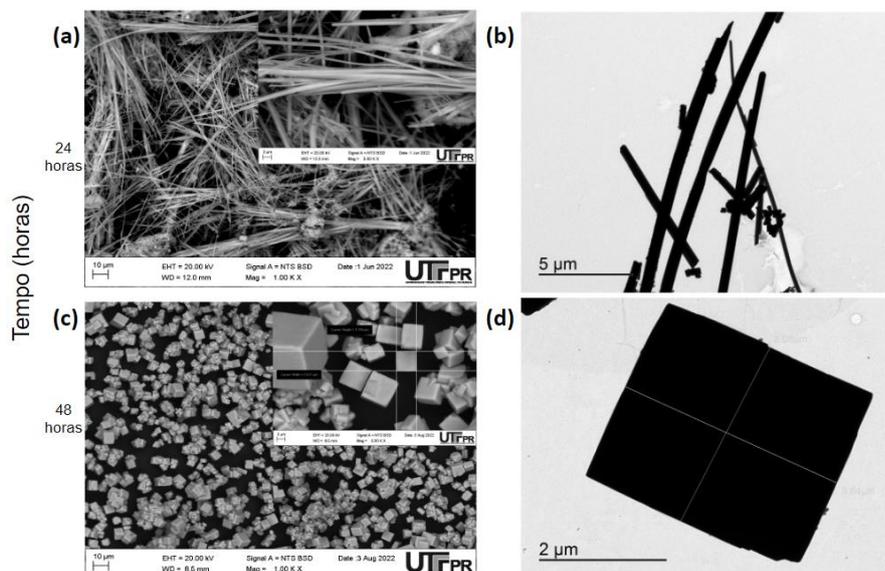


Fonte: Autoria própria (2023).

Após avaliar a influência da temperatura de reação, foi conduzido um estudo para melhor compreender a morfologia dos materiais sintetizados, considerando também o efeito do tempo reacional. A concentração da solução de NaOH e temperatura foram mantidas fixas em 9 mol L^{-1} e 140 °C , respectivamente. Ainda, com a finalidade de verificar a relação entre o tempo e a morfologia, realizou-se uma síntese dupla hidrotérmica. Nesse procedimento, uma primeira síntese, chamada de 1º tratamento foi realizada, o material obtido foi lavado e, em seguida, o sólido recuperado foi submetido a uma nova síntese, denominado 2º tratamento, nas mesmas condições da síntese inicial.

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura e transmissão estão presentes nas Figuras 21, respectivamente.

Figura 21: Imagem de SEM e TEM dos materiais formados a partir do tratamento hidrotérmico alcalino do Nb_2O_5 , variando o tempo reacional.



Condições reacionais: óxido de nióbio (Nb_2O_5 - 3,0 g); solução de hidróxido de sódio (100 mL, 9 mol L⁻¹), temperatura do reator (140 °C). Figuras (a) e (b) referentes a síntese realizada em 24 h e Figuras (c) e (d) a 48 h.

Fonte: Autoria própria (2023).

Com base nas imagens da Figura 21, referentes ao segundo tratamento hidrotérmico, é evidente que o tempo de reação exerce influência no tamanho e na morfologia das nanoestruturas. Para as amostras submetidas a 24 horas, foram formadas estruturas nanotubulares com diâmetro variando de 183,01 a 502,0 nm. Por outro lado, para o período de 48 horas, foram formados microcubos com diâmetros de 1,73 a 4,25 μm , sugerindo que as estruturas de microcubos são mais estáveis.

Contudo, em comparação com o primeiro tratamento hidrotérmico (Figuras 19 e, f, g, h), não foram observadas modificações morfológicas significativas no segundo tratamento hidrotérmico (Figura 21).

Diante dos resultados e das mudanças morfológicas observadas com a variação da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, optou-se por selecionar os materiais nanoestruturados formados com a concentração de NaOH de 9 mol L⁻¹ e temperatura de 140 °C durante 24 e 48 horas, para dar continuidade ao trabalho.

5.1.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

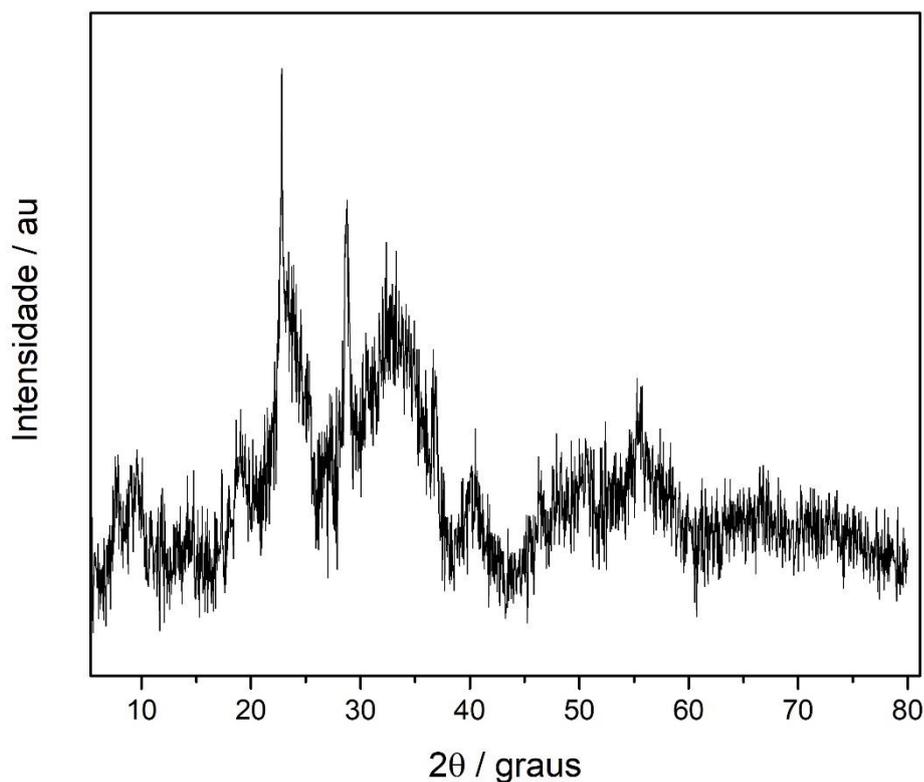
5.1.2.1 Análise de XRD

Para avaliar as estruturas cristalinas dos materiais nanoestruturados derivados do óxido de nióbio, foram realizadas as análises de difração de raios X. Os difratogramas dos produtos sintetizados sob diferentes condições estão representados nas Figura 22 a 25.

Através dos difratogramas representado na Figuras, pode-se observar mudanças significativas na estrutura cristalina dos materiais nanoestruturados sintetizados.

O difratograma do material de partida (Figura 22) exibiu picos na região de $22,81^\circ$ e $28,75^\circ$. A presença de picos alargados sugere que a fase cristalina não foi alcançada e o material é relativamente amorfo.

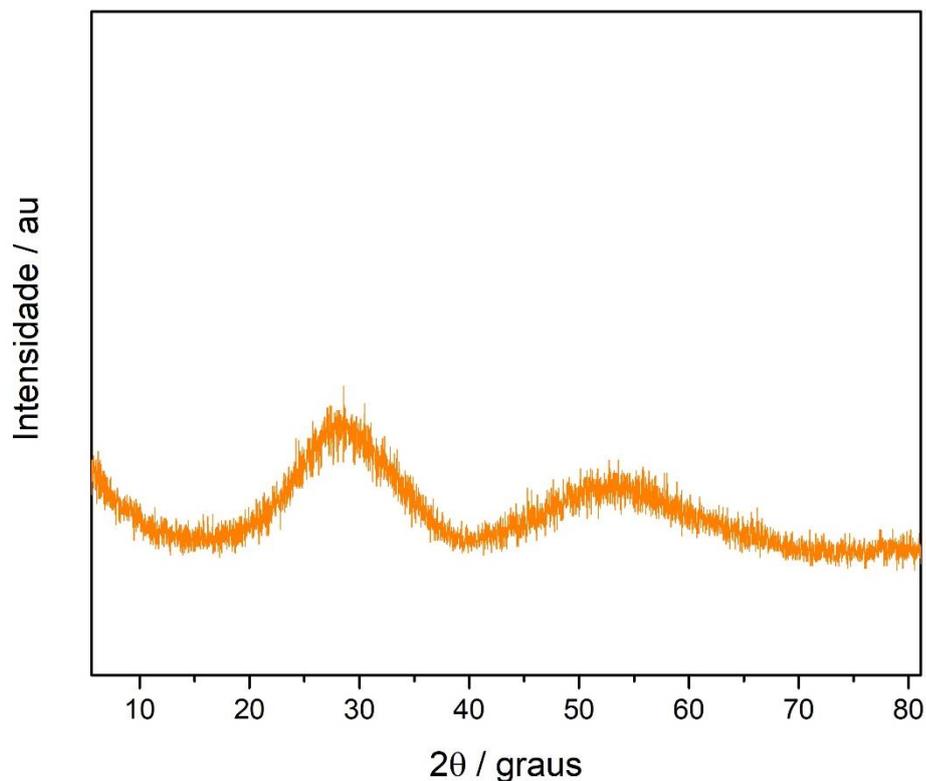
Figura 22: Difratogramas de raios X do Nb_2O_5 .



Fonte: Autoria própria (2023).

Ao analisar o material nanoparticulado (NpNb-24.1), observa-se que os picos não são bem definidos entre 30° e 55° (Figura 23), indicando um material amorfo. E corroborando com o observado nas micrografias, que mostraram uma morfologia similar à do material de partida.

Figura 23: Difratograma de raios X do material nanoparticulado derivado do Nb_2O_5 obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino.

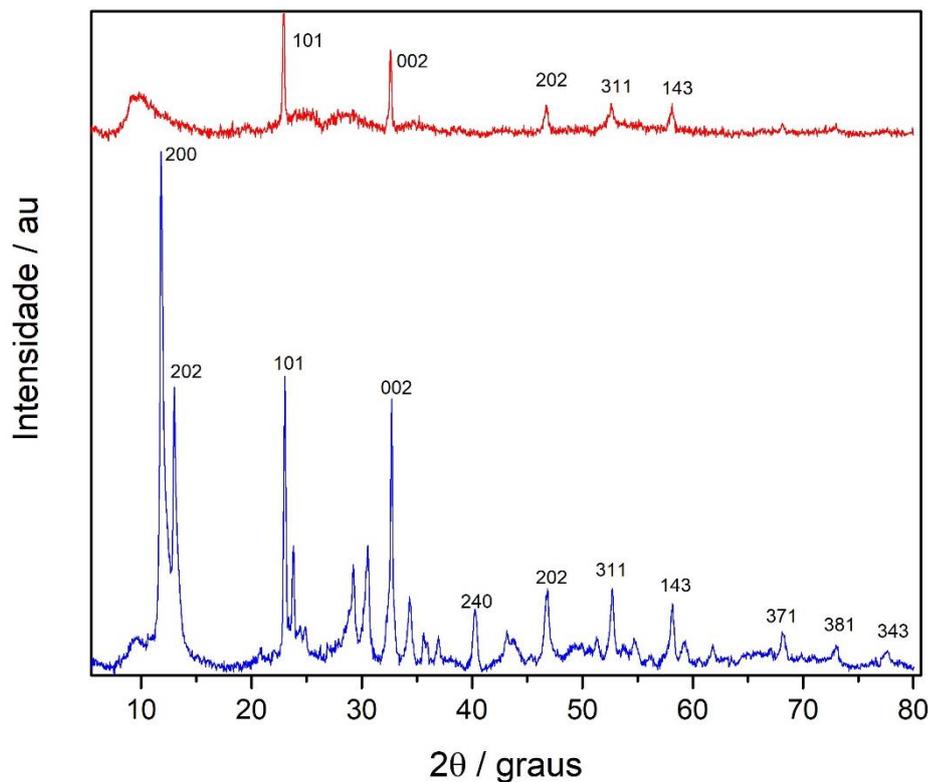


Fonte: Autoria própria (2023).

No difratograma do NtNb-24.1 (Figura 24), fica evidente que o material que inicialmente era amorfo começa a se cristalizar, apresentado a formação de estruturas correspondente às fases monoclinicas correspondentes aos picos de 46° e 58° onde não é possível observar o desdobramento, esses picos correspondentes a uma fase metaestável intermediária da cristalização do NaNbO_3 ortorrômbico.

O material formado após o segundo tratamento (NtNb-24.2) apresentado na Figura 24 também apresenta a existência da fase monoclinica, além dos demais picos que indicam a coexistência da fase pseudo-hexagonal do óxido de nióbio. O tamanho médio do cristalito calculado foi de 22,65 nm.

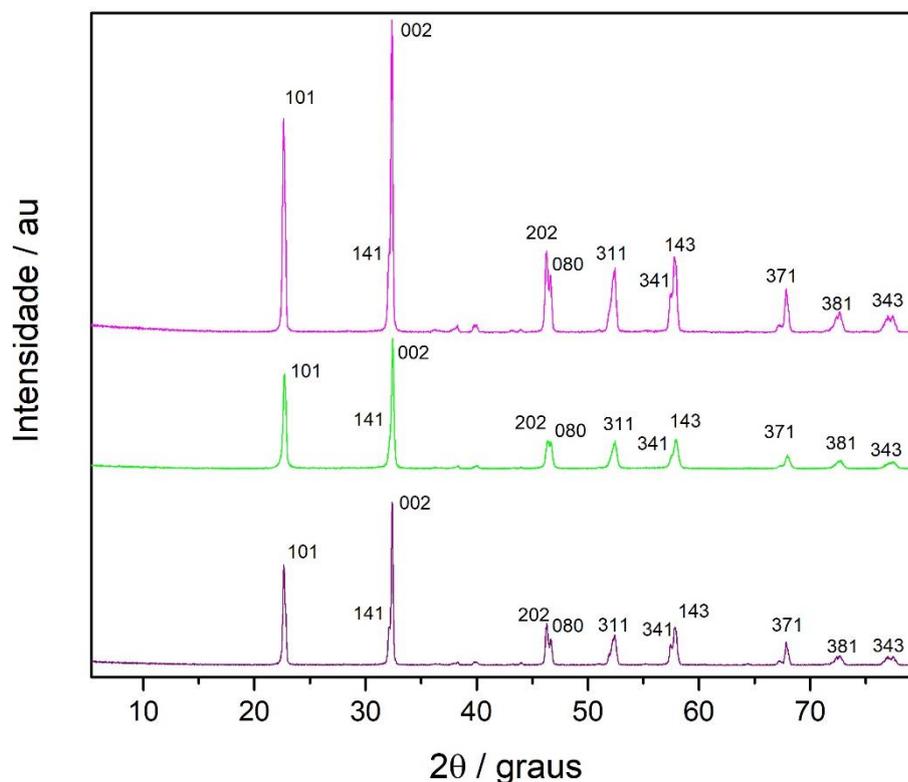
Figura 24: Difratomogramas de raios X dos nanotubos derivados do Nb_2O_5 obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino: (—) NtNb-24.1 e (—) NtNb-24.2.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os picos de difração 46° , 57° e 67° (Figura 25) presentes nos materiais com morfologia de microcubos (McNb-24.1, McNb-48.1 e McNb-48.2) correspondem à fase ortorrômbica do NaNbO_3 . Os picos estreitos sugerem uma boa cristalinidade, com tamanho médio do cristalito de 26,23 nm, 26,21 nm e 30,42 nm, para cada um dos materiais, respectivamente. A análise dos difratogramas no tempo de 48 h indica que não houve uma diferença significativa entre eles. Dessa forma, conclui-se que a repetição da síntese nas mesmas condições não demonstrou influência na cristalinidade do material sintetizado. Alguns trabalhos como o de Paula e colab. (2008) e Shi, Guodong e colab. (2017) corroboram com os resultados apresentados neste trabalho.

Figura 25: Difratogramas de raios X dos microcubos derivados do Nb_2O_5 obtido por meio do tratamento hidrotérmico alcalino: (—) McNb-24.1, (—) McNb-48.1 e (—) McNb-48.2.



Fonte: Autoria própria (2023).

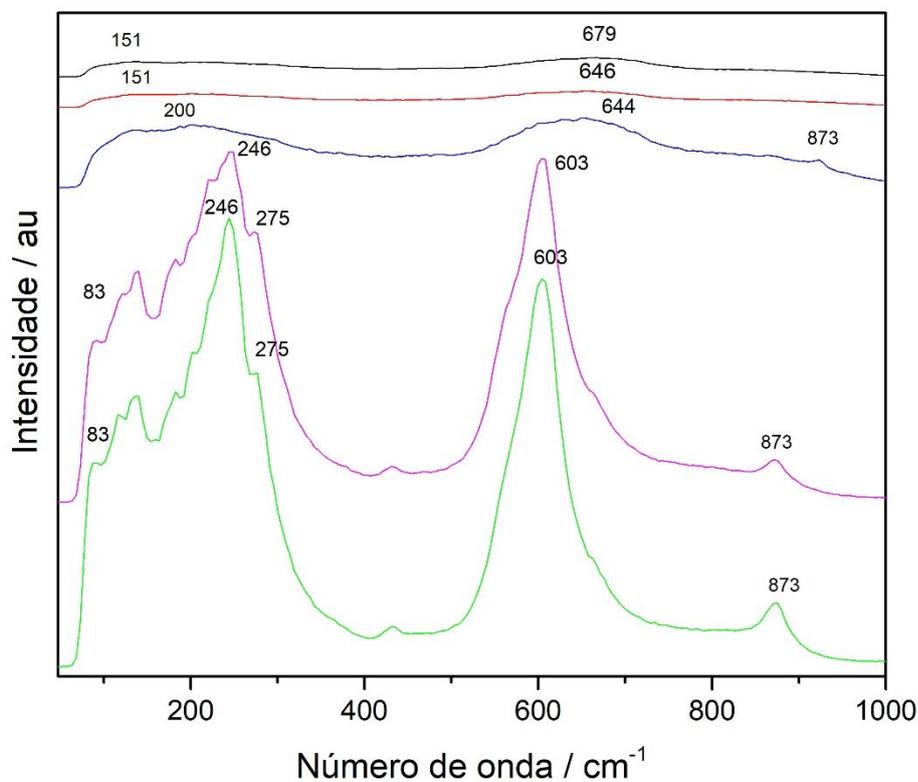
Com base nos resultados obtidos pela técnica de difração de raios X e pelas microscopias, pode-se comprovar que a variação da temperatura e do tempo reacional são fatores que influenciam no tamanho do cristalito, no formato e nas fases presentes em cada material. Além disso, observa-se que temperatura e tempo de reação mais elevados favorecem a formação do material na fase ortorrômbica.

5.1.2.2 Análise espectroscópica de Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que identifica os modos vibracionais de cada composto, utilizando como excitação lasers operando na região espectral do visível. Neste estudo, a espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a estrutura molecular dos materiais, permitindo detectar modificações na morfologia e nas fases presentes na arquitetura dos materiais.

As linhas espectrais das bandas do material de partida, bem como, dos materiais sintetizados derivados do Nb_2O_5 estão representadas na Figura 26.

Figura 26: Espectros de Raman do óxido de partida (Nb_2O_5) e dos materiais nanoestruturados obtidos a partir do tratamento hidrotérmico (—) Nb_2O_5 , (—) NtNb-24.1, (—) NtNb-24.2, (—) McNb-48.1, (—) McNb-48.2.



Fonte: Autoria própria (2023).

Ao analisar as bandas é possível verificar que os espectros do Nb_2O_5 (linha preta) e os materiais NtNb-24.1 (linha vermelha) e NtNb-24.2 (linha azul) apresentam semelhanças quando excitados com laser em 633 nm. Esses materiais apresentam sinais na região de 151 a 200 cm^{-1} e de 644 a 679 cm^{-1} . No entanto, na nanoestrutura NtNb-24.2, uma banda adicional na região de 800 cm^{-1} é detectada, correspondente a vibração de estiramento curto da ligação $\text{Nb}=\text{O}$. As bandas em torno de 600 cm^{-1} são características do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que apresenta o NbO_6 distorcido. A falta de definição e baixa intensidade das linhas espectrais confirmam que no produto $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é pouco cristalino comparado aos materiais cúbicos, correspondente às fases TT (pseudo-hexagonal e monoclinica), que são menos cristalinas que a fase ortorrômbica, de acordo com Nico e colaboradores (2016).

Os espectros para os materiais McNb-48.1 (linha roxa) e McNb-48.2 (linha verde) apresentam bandas mais estreitas e definidas, indicando maior cristalinidade. Esses espectros exibem bandas em torno de 870 cm^{-1} , relacionadas à vibração de estiramento curto da ligação $\text{Nb}=\text{O}$, e sinais abaixo de 500 cm^{-1} referentes às bandas

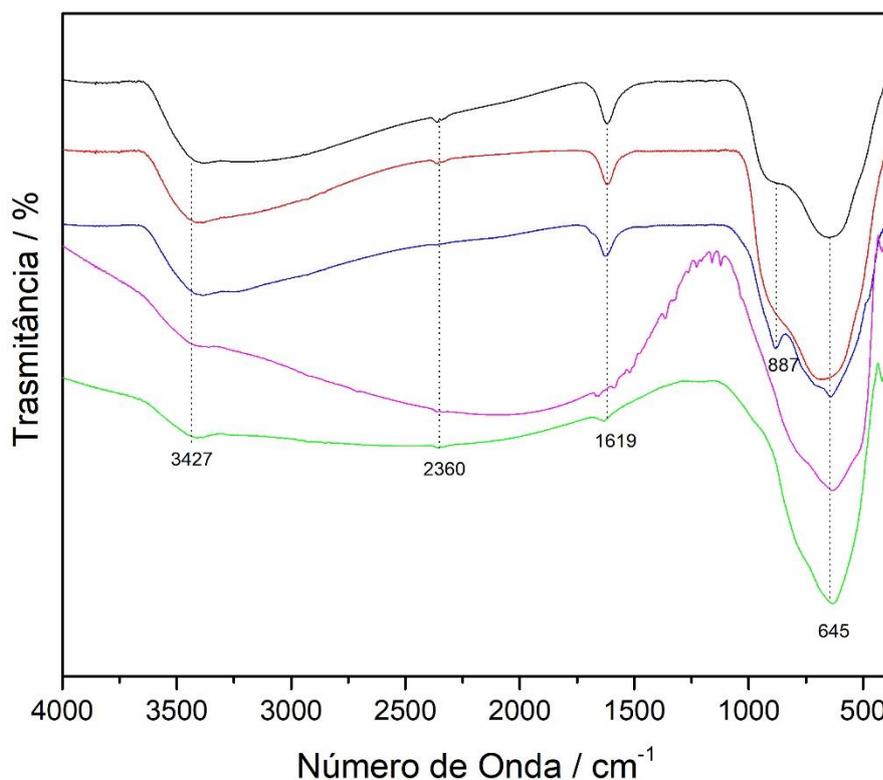
de modo de ligações Nb-O-Nb. A banda em torno de 600 cm^{-1} é característica dos modos de alongamento do NbO_6 octaedro. Os sinais característicos do sódio em relação ao Nb_2O_5 octaedro aparecem em entorno de 83, 72 e 70 nm (PAULA e colab., 2008). Ao correlacionar os dados obtidos no espectro de Raman e os dados obtidos pelo difratograma, é possível observar que ambos mostram que os produtos formados em 48 h (McNb-48.1 e McNb-48.2) apresentaram características da fase ortorrômbica com alta cristalinidade do produto. Por outro lado, nos materiais NtNb-24.1 e NtNb-24-2, apresenta baixa cristalinidade e característica de transição de fases (RABA e colab., 2016).

5.1.1.3 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR)

Através do espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 27), podemos identificar bandas localizadas entre 1000 a 500 cm^{-1} que representam as vibrações de estiramentos das ligações [Nb-O-Nb] e [O-Nb-O], características dos ânions de hexaniobato (DO NASCIMENTO e colab., 2020; ROMERO, 2017). As bandas em 887 cm^{-1} correspondem aos estiramentos assimétricos [-O-Nb-O-] e em 645 cm^{-1} a energia de ligação [Nb-O-Nb] (BOUKRIBA e colab., 2013; ROMERO, 2017; SANTOS, I. C.M.S. e colab., 2002; WANG, Ying e colab., 2007). As bandas na região de 1550 e 1750 cm^{-1} referem-se às vibrações de deformação angular das ligações Nb-OH. Na região de 2300 a 2450 cm^{-1} , pode-se observar pequenas bandas possivelmente correspondentes ao CO_2 do ar. As bandas localizadas entre 3000 e 3600 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento da ligação do íon hidroxila OH, da molécula de H_2O , mostrando a presença de moléculas de água no material, provavelmente incorporada durante a síntese.

É notável que a região entre 3500 e 1000 cm^{-1} apresenta alterações significativas do material de partida para os materiais nanoestruturados formados NtNb-24.1 e NtNb-24.2, bem como, para os McNb-48.1 e McNb-48.2. É interessante mencionar que as bandas em 887 e 1619 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos O-Nb-O e à banda de vibração de deformação angular do Nb-OH, respectivamente, não são muito visíveis nos espectros dos microcubos (DO NASCIMENTO e colab., 2020; GOH e colab., 2003; ROMERO, 2017).

Figura 27: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais nanoestruturados formados durante o tratamento hidrotérmico alcalino (—) Nb_2O_5 , (—) NtNb-24.1, (—) NtNb-24-2, (—) McNb-48.1 e (—) McNb-48.2.



Nota: Espectros vibracionais de FTIR com acessório ATR: ECO-ATR, no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} , empregando pastilhas de KBR.

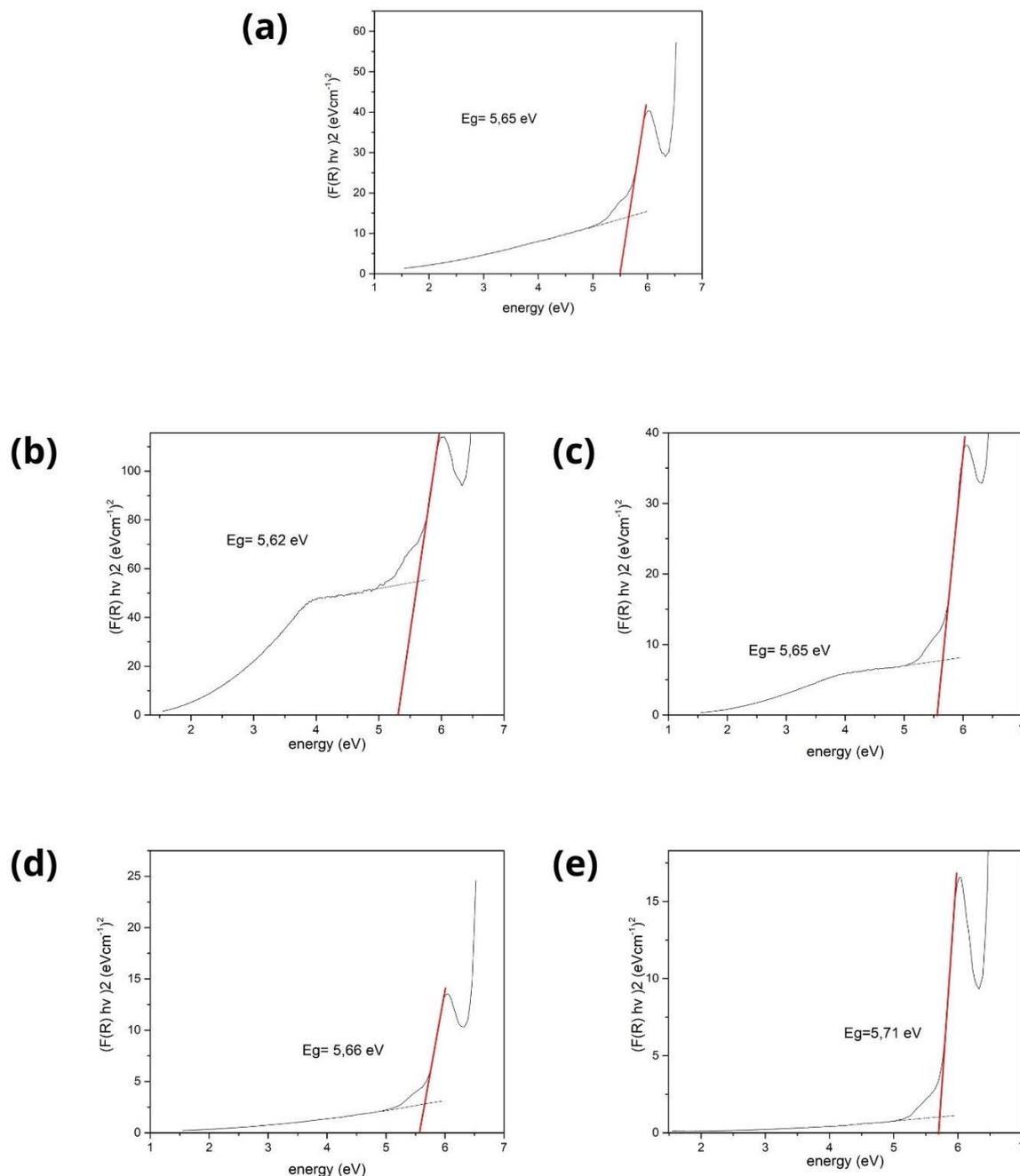
Fonte: A autoria própria (2023).

5.1.2.4 Determinação do *bandgap*

O gráfico referente aos sinais de refletância obtido através da análise de UV-Vis, para o Nb_2O_5 bem como dos materiais obtido através do tratamento hidrotérmico; NtNb-24.1, NtNb-24-2, McNb-48.1 e McNb-48.2 apresentaram características similares. Os espectros revelaram duas bandas distintas, uma em 200 nm e outra em 250 nm, evidenciando que esses materiais possuem a mesma composição (Apêndice A).

Utilizando os valores de refletância foi possível calcular o *bandgap* pelo método de *Kubelka-Munk* para todos os materiais. Esses valores foram então utilizados para plotar um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) (LANDI JR e colab., 2022; P. MAKULA, 2018). Os resultados obtidos estão representados na Figura 28.

Figura 28: Gráficos de determinação dos valores do *band gap* determinado mediante o método Kubelka-Munk do Nb₂O₅ e materiais nanoestruturados obtido por meio do tratamento hidrotérmal.



Nota: (a) Nb₂O₅, (b) NtNb-24.1, (c) NtNb-24-2, (d) McNb-48.1 e (e) McNb-48.2.

Fonte: Autoria própria (2023).

Utilizando o método de extrapolação da região linear do gráfico e o alongamento da cauda de *Urbach*, podemos determinar a energia do *band gap* em eV. Esse valor é obtido no ponto de interseção das duas linhas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de *band gap* calculados por meio dos valores de refletância obtidos a partir das análises de UV-Vis e determinada pelo método Kubelka-Munk

material	<i>band gap</i> (eV)
Nb ₂ O ₅	5,65
NtNb-24.1	5,62
NtNb-24.2	5,65
McNb-48.1	5,66
McNb-48.2	5,71

Nota: A faixa de comprimento de onda analisada para as 5 amostras foi de 190 nm - 800 nm.

Fonte: A autoria própria (2023).

Na literatura o *bandgap* do Nb₂O₅ é relatado em um intervalo de aproximadamente 3,4 eV (semicondutores) até 5,5 eV (isolantes). Essa capacidade de ajustar os valores de *bandgap* é influenciado por fatores como estequiometria, cristalinidade, tratamento térmico e tipo de íons incorporados, os quais podem afetar diretamente a energia do *gap* (NAWAZ; ALMOFTY; QURESHI, 2018; RANI e col., 2014; SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000). Quando o valor de *bandgap* é elevado ($E_g > 5$ eV) o material apresenta propriedades isolantes, pois a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução se torna mais difícil (RIOS, 2007).

Em todos os materiais é possível notar uma banda de adsorção adicional de energia abaixo do *bandgap*, conhecida como cauda de *Urbach*, que é característica de materiais defeituosos, dopados, ou com suas superfícies modificadas. Essa modificação estrutural é evidente em comparação ao material de partida (P. MAKULA, 2018).

Apesar do nióbio ser um condutor metálico com *bandgap* geralmente baixo, é possível criar materiais de nióbio com valores de *bandgap* superiores a 5 eV, mediante a utilização de diferentes técnicas de síntese e modificações estruturais.

5.1.2.5 Análises da área superficial

A área superficial é uma propriedade crucial em processos catalíticos, uma vez que a catálise heterogênea é um fenômeno que ocorre na superfície do catalisador. Dessa forma, quanto maior a área superficial, maior será sua capacidade

catalítica, devido a influência nas propriedades de adsorção. Na Tabela 5, estão apresentados os valores de área superficial do Nb₂O₅, bem como dos materiais NtNb-24.1 e NtNb-24.2 e McNb-48.2 (RIBEIRO e SOUZA, 2011).

Tabela 5: Valores das áreas superficiais específica do Nb₂O₅ e dos materiais nanoestruturados derivados do Nb₂O₅ e obtidos através do método hidrotermal alcalino.

material	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	143
NpNb-24.1	6
NtNb-24.2	12
McNb-48.2	0,8

Nota: Temperatura do nitrogênio: 77 K; Preparo da amostra desgaseificação a 150 °C por 2 h para remover a umidade residual e substâncias voláteis do material.

Fonte: Aatoria própria (2023).

O tamanho das partículas é um fator que influencia diretamente a área superficial do material. Partículas menores apresentam uma área superficial específica maior como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 5. Esses resultados estão em concordância com as imagens de microscopia, conforme ilustrado anteriormente.

A importância da área superficial está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e sua eficiência catalítica. No entanto, outros fatores, como porosidade do material, cristalinidade, acidez e composição estrutural também devem ser considerados para garantir a eficiência catalítica (ACEVEDO e colab., 2021).

Os materiais de Nb₂O₅ sintetizados via tratamento hidrotérmico alcalino variando a temperatura do reator e o tempo reacional, levaram a materiais com diferentes morfologias e estruturas. Portanto, o Nb₂O₅, NpNb-24.1, NtNb-24.2 e McNb-48.2 foram selecionados para avaliar sua eficiência catalítica na reação de Mannich com a finalidade de obter produtos β-amino carbonilados.

5.2 Avaliação da eficiência catalítica do Nb₂O₅ e seus derivados nanoestruturados na síntese do 2-[fenil(fenilamino) metil]ciclohexanona (4)

Os resultados de conversão e diastereosseletividade (*dr*) obtidos na reação de Mannich entre a anilina, benzaldeído e ciclohexanona estão apresentados na Tabela 6. Para fins comparativos também foi realizada a reação na presença de catalisadores como óxido de titânio na forma de TiO₂ anatase, bem como o nanotubo de titânio (NtTi), além do organocatalisador L-prolina.

Tabela 6: Valores de conversão e diastereosseletiva dos diferentes catalisadores na síntese do 2-[fenil(fenilamino) metil]ciclohexanona obtido mediante a reação multicomponente de Mannich.

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	<i>dr</i> (<i>anti:sin</i>)
1	Nb ₂ O ₅	60,9	100:0
2	NpNb	71,6	64:36
3	NtNb-24.2	76,3	97:3
4	McNb-48.2*	63,3	-
5	TiO ₂ anatase	74,6	87:13
6	NtTi**	69,5	79:21
7	L-prolina	96,4	97:3

Nota: Condições reacionais: Anilina (1 mmol; 91 µL), Benzaldeído (1 mmol; 102 µL) e Ciclohexanona (1 mmol; 103 µL), 5 mL de etanol, 180 rpm, 45 °C, 24h.

* Produto formado: *N*-fenilciclohexanimina

** Sintetizado de acordo com KOSCTIUK, 2019

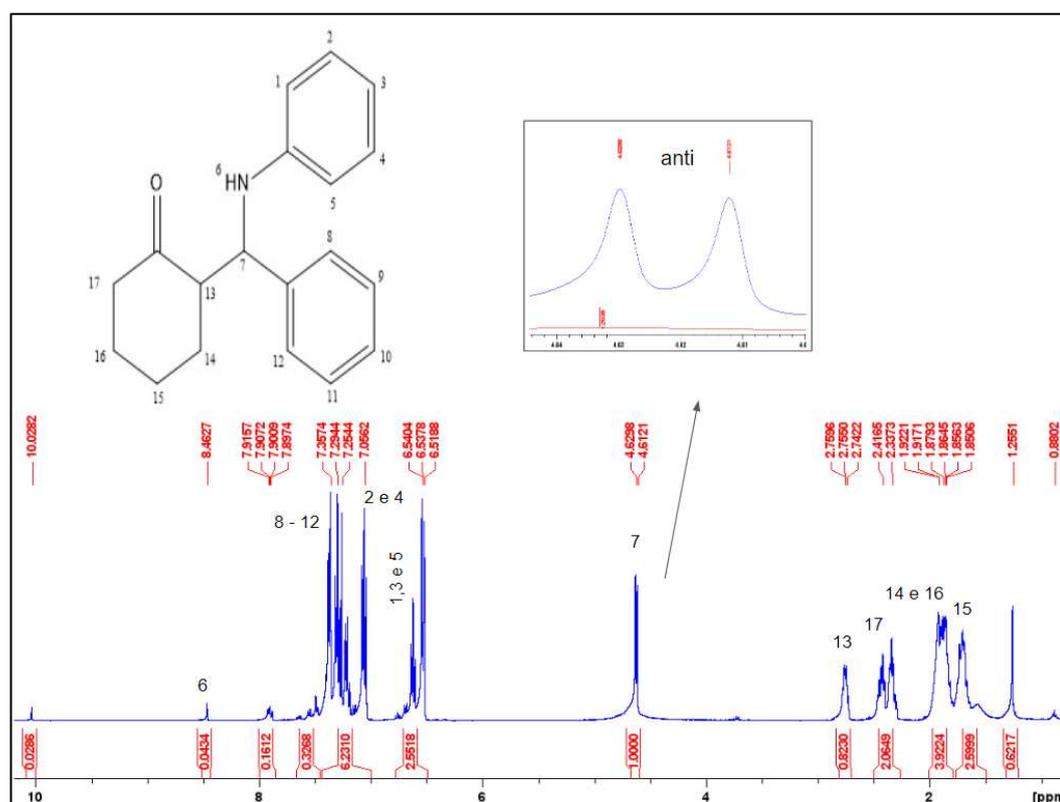
Os valores de conversão e a diastereosseletividade foram determinadas pelas integrais através do RMN ¹H.

Fonte: Autoria Própria (2023).

A razão diastereoisomérica *sin:anti* foi avaliada por meio das integrais obtidas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton. É possível observar para o produto 2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona o aparecimento de dupletos na região entre 4-5 ppm que são referentes ao H7 (molécula representada na Figura 25). Para identificar se o isômero formado é o *anti* ou *sin*, utilizou-se a constante de acoplamento, sendo que para o composto *sin* a constante é de 4,4 Hz e para o isômero *anti* é de 7,1 Hz (HONG e colab., 2009; KOSCTIUK, 2019).

Na Figura 29, é apresentado o espectro de RMN ^1H do produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona, obtido quando o catalisador Nb_2O_5 foi utilizado na reação de Mannich. A partir desse espectro, pode-se observar o desdobramento de um duplete em $\delta = 4,68$ ppm, referente ao hidrogênio (H7), devido a constante de acoplamento de 7,1 Hz. Isso permite inferir que este catalisador foi diastereosseletivo para o isômero *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona levando a formação do composto com 61% de conversão e uma razão diastereoisomérica de 100:0 (*anti:sin*). Outros sinais presentes no espectro confirmam a formação desse composto. Na região entre $\delta = 0,82$ a 2,68 ppm apresentam-se multipletos referentes aos hidrogênios (H 13-17) do sinal dos metilênicos do anel cíclico resultante da ciclohexanona. Na região entre $\delta = 6,44$ a 7,43 ppm tem-se os hidrogênios oriundos dos anéis aromáticos (H 1-12) provenientes da anilina e do benzaldeído.

Figura 29: Espectro de RMN ^1H do *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona (4-*anti*) obtido a partir da reação de Mannich utilizando o Nb_2O_5 como catalisador.



Nota: Análises realizadas em CDCl_3 (400 MHz) com relaxação de 1 seg.

Fonte: Autoria própria (2023).

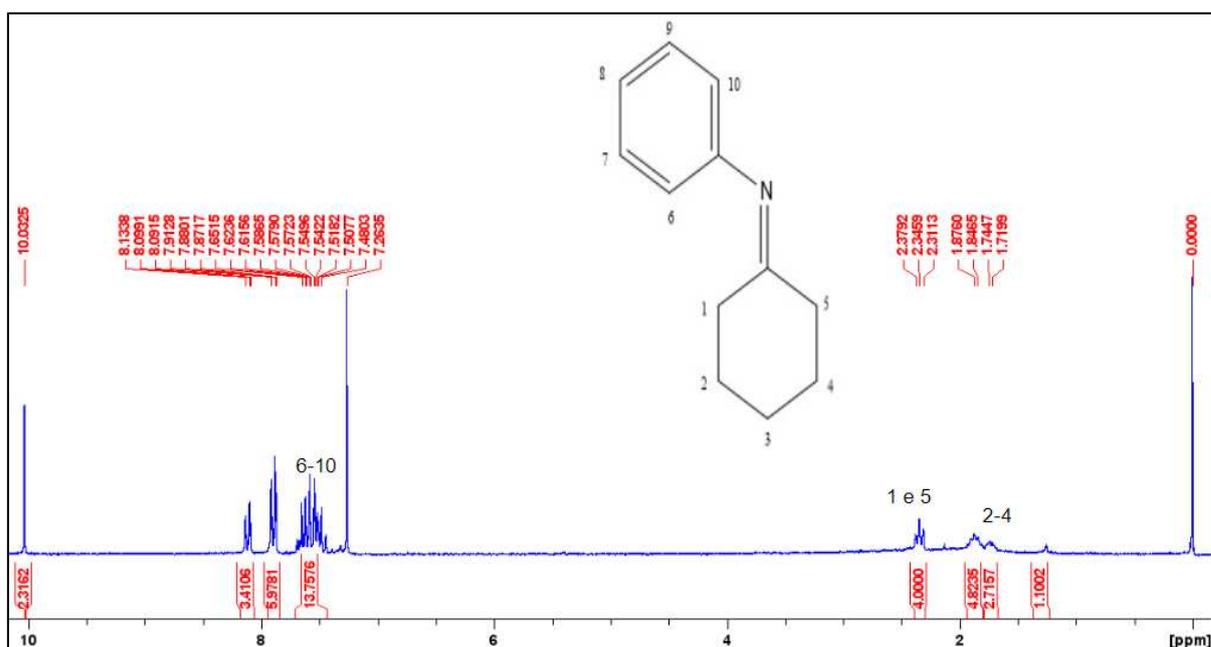
A partir desse espectro, é possível observar alguns sinais característicos dos reagentes de partida, como o sinal em $\delta = 10,02$ ppm, referente ao hidrogênio do benzaldeído, e a região dos aromáticos entre 7,25 a 7,35 ppm.

Para os catalisadores NpNb, NtNb-24.2, TiO₂ anatase e NtTi o mesmo perfil de RMN ¹H foi observado, sendo que o produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona foi obtido com conversões de 72 a 76 %. Os catalisadores apresentaram reconhecimento diastereosseletivo para o isômero *anti*, com razão diastereoisomérica variando de 64:36 a 97:3 (*anti:sin*). O melhor resultado foi obtido com o catalisador NtNb-24.2, que alcançou conversão de 76,3% e dr de 97:3 (*anti:sin*). Os espectros encontram-se nos Apêndices B ao D.

O mesmo perfil espectral foi observado para o organocatalisador L-prolina, onde o produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona (4-*anti*) foi obtido com alta conversão de 96,4% e diastereosseletividade de 97:3 (*anti:sin*). O espectro está apresentado no Apêndice E.

Por outro lado, com o catalisador McNb-48.2, o produto majoritário obtido na reação de Mannich foi o *N*-fenilciclohexanimina. A partir do espectro de ressonância magnética de próton (Figura 30), é possível evidenciar a formação desse composto.

Figura 30: Espectro de RMN ¹H do composto *N*-fenilciclohexanimina obtido a partir da reação de Mannich utilizando como catalisador o McNb-48.2.



Nota: Análises realizadas em CDCl₃ (200 MHz) com relaxação de 1 seg.

Fonte: Autoria própria (2023).

Com base no espectro da Figura 30, foram identificados alguns sinais característicos dos hidrogênios. Picos na região de $\delta = 7,48$ ppm a $7,58$ corresponde aos hidrogênios H6 a H10. Além disso, foi observado um tripleto em $\delta = 2,35$ ppm atribuído aos hidrogênios H1 e H5 e um multiplete na região $\delta = 1,71-1,88$ ppm referente aos hidrogênios H2, H3 e H4. Os sinais em $\delta = 10,03$ ppm e $\delta = 7,60 - 8,13$ ppm são referentes aos hidrogênios do benzaldeído. Outra evidência da formação da imina foi o consumo da ciclohexanona e da anilina, devido à ausência de sinais referente a esses reagentes. O produto foi obtido com uma conversão de 63,3% mostrando que o material McNb-48.2 apresentou quimioseletividade distinta aos demais catalisadores avaliados.

É possível inferir que o catalisador McNb-48.2 apresenta acidez de Lewis, uma vez que os espectros de FTIR não mostraram considerável presença de ligações Nb-OH nas estruturas cúbicas, enquanto os demais catalisadores podem se comportar como ácidos de Brønsted-Lowry.

Em trabalhos anteriores, métodos similares de reação de Mannich foram investigados utilizando diferentes catalisadores. Por exemplo, no trabalho de Hong e colab. (2009), a metodologia abordada foi entre a anilina, a ciclohexanona e o benzaldeído, utilizando como catalisador o triflato de itérbio ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) que comparado a outros catalisadores como triflato de zinco ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$), triflato de cobre ($\text{Cu}(\text{OTf})_2$), triflato de escândio (III) ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) e triflato de cério ($\text{Ce}(\text{OTf})_3$), apresentou melhores resultados de diastereosseletividade, levando preferencialmente a formação do produto *anti* e com rendimentos entre 70 a 98%. No estudo de Khane Pal (2012), foi realizado reações entre aldeídos aromáticos, diferentes aminas e diferentes nucleófilos enolizáveis, utilizando como catalisador o cloreto de vanádio (III) (VCl_3), sendo que as reações apresentaram elevadas taxas de rendimento (75 a 91%). Para Ghadami e Jafari (2015), a metodologia utilizava como catalisador a irradiação ultrassônica e o meio micelar de dodecil sulfato de sódio, na reação entre a amina, o aldeído e a acetofenona, e também apresentou altos rendimentos, levando a formação do produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona com diastereosseletividade de 15:85 (*sin:anti*).

Algumas das vantagens ao utilizar o Nb_2O_5 e seus derivados como catalisador heterogêneo, comparado a outros trabalhos como de Ghadami e Jafari (2015), Hong e colab. (2009) e Khan e Pal (2012), incluem a baixa quantidade de catalisador requerido na reação, ausência de produtos secundários, tolerância à água produzida

durante a formação da imina, possibilidade de reutilização do catalisador, baixo custo, além disso, a metodologia adotada neste trabalho, apresentou resultados superiores em relação a diastereosseletividade, ainda com o diferencial do catalisador McNb-48.2 apresentar quimiosseletividade, levando a formação do produto *N*-fenilciclohexanimina através da reação de adição nucleofílica.

Ao considerar as estruturas formadas a partir do Nb₂O₅, pode-se observar que os catalisadores NtNb-24.2, NpNb-24.1, L-prolina, Nb₂O₅, NtTi e TiO₂ formaram majoritariamente o produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona enquanto o McNb-48.2 foi quimiosseletivo, levando a formação do produto *N*-fenilciclohexanimina.

6. CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados, envolvendo a transformação morfológica do Nb₂O₅ por meio do método hidrotérmico alcalino e sua aplicação como catalisador em reações multicomponentes do tipo Mannich, pode-se concluir que:

- ✓ O método hidrotérmico alcalino se mostrou eficiente e simples para a síntese de estruturas morfológicamente modificadas de nióbio. A temperatura e o tempo reacional influenciam na formação das estruturas modificadas, afetando o formato e a cristalinidade das estruturas sintetizadas.
- ✓ A temperatura de 120 °C, com NaOH 9 mol L⁻¹ e 24 horas de reação, favoreceu a formação de nanopartículas não cristalinas com diâmetros de 0,7785-220 nm e área superficial específica de 12 m²g⁻¹.
- ✓ A temperatura de 140 °C, com NaOH 9 mol L⁻¹ e 24 horas de reação, resultou na formação de nanoestruturas tubulares com a presença de estruturas intermediárias. Os diâmetros variaram de 183,01 a 502,0 nm, com t_c de 22,65 nm e área superficial específica de 12 m²g⁻¹ para NtNb-24.2.
- ✓ A temperatura de 140 °C, com NaOH 9 mol L⁻¹ e 48 horas de reação, favoreceu a formação de microestruturas cúbicas com fase ortorrômbica e diâmetro de 1,73-4,25 µm, t_c de 31,27-65,9 µm nm e área superficial específica de 0,8 m²g⁻¹. A mesma estrutura de microcubos foi observada ao aumentar a temperatura para 160 °C para McNb-48.2.
- ✓ Os valores de *band gap* para o Nb₂O₅ bem como para os materiais sintetizados foram superiores a 5,62 eV mostrando que esses materiais têm propriedades isolantes.
- ✓ Os catalisadores NpNb-24.2 e NtNb-24.2, foram diastereosseletivos levando majoritariamente à formação do produto *anti*-2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona (4-*anti*) com conversões de 71,6% e 76,3%, respectivamente assim como os catalisadores Nb₂O₅, TiO₂, NtTi e o organocatalisador L-prolina.
- ✓ O catalisador McNb-48.2 se mostrou quimiosseletivo, levando majoritariamente à formação do produto *N*-fenilciclohexanimina com conversões de 63%.

Esses resultados reforçam a importância do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos modificados morfológicamente, bem como potenciais aplicações em

reações catalíticas seletivas. Contudo, mais estudos são necessários para a compreensão completa dos mecanismos envolvidos nas reações e para explorar todo o potencial desses materiais catalíticos modificados. Com avanços adicionais, esses catalisadores podem ser aplicados em diversos processos catalíticos, contribuindo para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas e melhorando a eficiência de reações em diversos campos da química e indústrias afins.

7. TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, algumas sugestões de trabalhos futuros são propostas para aprofundar a compreensão e explorar novas possibilidades:

- Realizar a síntese hidrotermal alcalina das nanoestruturas de Nb_2O_5 sem realizar a lavagem com o HCl, a fim de analisar a influência da lavagem ácida no mecanismo de formação de nanoestruturas.
- Realizar análises de potencial Zeta dos materiais sintetizados fornecer informações sobre a estabilidade e interações das partículas em suspensão
- Determinar os sítios ácidos dos materiais através do método de dessorção térmica programada (TPD - Thermal Programmed Desorption),
- Analisar os produtos obtidos nas reações de Mannich utilizando técnicas de FTIR e espectroscopia de massa, a fim de complementar as caracterizações dos compostos.
- Publicar os resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-REHIM, Mona A e colab. **Acid–base reactions on alumina-supported niobia**. Applied Catalysis A: General, v. 305, n. 2, p. 211–218, 2006.
- ACEVEDO, Nancy Isabel Alvarez e ROCHA, Marisa Cristina Guimarães e BERTOLINO, Luiz Carlos. **Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté-São Paulo**. Brazilian Applied Science Review, v. 5, n. 1, p. 39–57, 2021.
- AHMED, Naseem e VAN LIER, Johan E. **TaBr₅-catalyzed Biginelli reaction: one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones/thiones under solvent-free conditions**. Tetrahedron letters, v. 48, n. 31, p. 5407–5409, 2007.
- AKIYAMA, Takahiko e MATSUDA, Keiichiro e FUCHIBE, Kohei. **HCl-catalyzed stereoselective Mannich reaction in H₂O-SDS system**. Synlett, v. 2005, n. 02, p. 322–324, 2005.
- ALLOCHIO FILHO, João Francisco e colab. **Reacao de Mannich: metodologia classica na formacao de ligacao carbono-carbono**. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 5, n. 2, p. 96–142, 2013.
- ALVES, A R e COUTINHO, A R. **Mater. Res.** . [S.l: s.n.]. , 2015
- ANDRADE, Carlos Kleber Z e DAR, Abdul Rouf. **Applying green processes and techniques to simplify reaction work-ups**. Tetrahedron, v. 47, n. 72, p. 7375–7391, 2016.
- AYANDA, Olushola S e ADEKOLA, Folahan A. **A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy**. 2011.
- BALA, Suman e colab. **Mannich bases: an important pharmacophore in present scenario**. International journal of medicinal chemistry, v. 2014, 2014.
- BARATTO, Rodolfo Augusto e PEZZIN, Sérgio Henrique. **One-pot synthesis of silver nanowires/polypyrrole nanocomposites**. Bulletin of Materials Science, v. 45, n. 3, p. 138, 2022.
- BAVYKIN, Dmitry V e WALSH, Frank C. **Elongated titanate nanostructures and their applications**. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2009, n. 8, p. 977–997, 2009.

- BOUKRIBA, M. e SEDIRI, F. e GHARBI, N. **Hydrothermal synthesis and electrical properties of NaNbO_3** . *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 574–580, 2013.
- BRUZIQUESI, Carlos G O e colab. **Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil**. *Química nova*, v. 42, p. 1184–1188, 2020.
- BURDA, Clemens e colab. **Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes**. *Chemical reviews*, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, 2005.
- CARVALHO, K T G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para o uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais [dissertação de mestrado]**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2009.
- CHAI, She Jie e colab. **A novel trypsin-catalyzed three-component mannich reaction**. *Helvetica Chimica Acta*, v. 93, n. 11, p. 2231–2236, 2010.
- CHAI, Song-Hai e colab. **Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol**. *Green Chemistry*, v. 9, n. 10, p. 1130–1136, 2007.
- CHEONG, Paul Ha-Yeon e colab. **Pipecolic acid-catalyzed direct asymmetric Mannich reactions**. *Organic letters*, v. 8, n. 5, p. 811–814, 2006.
- CORDENTE, Nadège e colab. **New procedure towards well-dispersed nickel oxide nanoparticles of controlled size**. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, v. 4, n. 2, p. 143–148, 2001.
- CORES, Ángel e colab. **Multicomponent reactions for the synthesis of active pharmaceutical ingredients**. *Pharmaceuticals*, v. 15, n. 8, p. 1009, 2022.
- DAI, Yan e colab. **$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as an efficient catalyst for one-pot synthesis of β -amino ketones by three-component Mannich reaction**. *Chinese Chemical Letters*, v. 21, n. 1, p. 31–34, 2010.
- DO NASCIMENTO, L G. **Dias IM Meireles de Souza GB Dancini-Pontes I. Fernandes NRC de Souza PS Roberto de Oliveira G. Alonso CG J. Org. Chem**, v. 85, p. 11170–11180, 2020.
- DO NASCIMENTO, Leticia Gomes e colab. **Niobium oxides as heterogeneous catalysts for Biginelli multicomponent reaction**. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 85, n. 17, p. 11170–11180, 2020.

- DO PRADO MARTINS, Nayara Teodoro. **Síntese hidrotermal de catalisadores nanoestruturados de nióbio aplicados na conversão de frutose, glicose, glicerina e na degradação de contaminantes orgânicos**. 2017.
- DOMLING, Alexander e WANG, Wei e WANG, Kan. **Chemistry and biology of multicomponent reactions**. Chemical reviews, v. 112, n. 6, p. 3083–3135, 2012.
- DOS SANTOS, A P B e colab. **Formation of CeO₂ nanotubes through different conditions of hydrothermal synthesis**. Surfaces and Interfaces, v. 21, p. 100746, 2020.
- DUNN, Peter J e WELLS, Andrew S e WILLIAMS, Michael T. **Future trends for green chemistry in the pharmaceutical industry**. Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry, p. 333–355, 2010.
- ESHGHI, Hossein e colab. **Diastereoselective three-component Mannich reaction catalyzed by silica-supported ferric hydrogensulfate**. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, v. 144, p. 197–203, 2013.
- FAN, Wenqing e colab. **Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts**. Chemistry of Materials, v. 25, n. 16, p. 3277–3287, 2013.
- FELÍCIO-FERNANDES, G e LARANJEIRA, Mauro. **Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrothermal synthesis and characterisation**. Quimica Nova, v. 23, p. 441–446, 2000.
- FERREIRA, Erik Alexander Cunha. **Obtenção de molibdato de prata através do método sonoquímico para catálise do azul de metileno**. . Natal: [s.n.], Ago 2018.
- FERREIRA, Hadma Sousa e RANGEL, Maria do Carmo. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. Química nova, v. 32, p. 1860–1870, 2009.
- FILHO, João F. Allochio e colab. **Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications**. Tetrahedron, v. 73, n. 50, p. 6977–7004, 2017.
- GEORGE, P P e POL, V G e GEDANKEN, A. **Synthesis and characterization of Nb₂O₅@C core-shell nanorods and Nb₂O₅nanorods by reacting Nb (OEt)₅ via RAPET (reaction under autogenic pressure at elevated temperatures) technique**. Nanoscale Research Letters, v. 2, n. 1, p. 17–23, 2007.

- GHADAMI, Mahboobe e JAFARI, Abbas Ali. **Efficient synthesis of Mannich bases by sonication in sodium dodecyl sulfate micellar media.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 13, n. 2, p. 191–196, 2015.
- GIMON-KINSEL, Mary E e BALKUS JR, Kenneth J. **Pulsed laser deposition of mesoporous niobium oxide thin films and application as chemical sensors.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 28, n. 1, p. 113–123, 1999.
- GOH, Gregory K L e colab. **Hydrothermal synthesis of KNbO₃ and NaNbO₃ powders.** *Journal of materials research*, v. 18, n. 2, p. 338–345, 2003.
- GÓMEZ, Caterine Daza e RODRÍGUEZ-PÁEZ, Jorge Enrique. **The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures.** *Processing and Application of Ceramics*, v. 12, n. 3, p. 218–229, 2018.
- GRAHAM, Ronald A e SUTHERLIN, Richard C e WAH, C. **Niobium and niobium alloys in corrosive applications.** *Niobium Science and Technology*, p. 337–355, 2001.
- GUERRERO-PÉREZ, M Olga. **The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent.** *Catalysis Today*, v. 354, p. 19–25, 2020.
- GUO, Jiaqi e colab. **Thermal characterization of multi-wall carbon nanotube bundles based on pulsed laser-assisted thermal relaxation.** *Functional Materials Letters*, v. 1, n. 01, p. 71–76, 2008.
- HAMEED, Younus H A Al-Rashida M. **A. Uroos M. Salar U. Rana S. Khan KM Expert Opin. Ther. Pat**, v. 31, p. 267–289, 2021.
- HE, Ting e colab. **Utilization of biocatalytic promiscuity for direct Mannich reaction.** *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic*, v. 67, n. 3–4, p. 189–194, 2010.
- HONG, Deng e colab. **A Yb (OTf)₃/PEG-supported quaternary ammonium salt catalyst system for a three-component Mannich-type reaction in aqueous media.** *Synlett*, v. 2009, n. 07, p. 1107–1110, 2009.
- HORVATH, Istvan T e ANASTAS, Paul T. **Innovations and green chemistry.** *Chemical reviews*, v. 107, n. 6, p. 2169–2173, 2007.
- HUANG, Y-M e LIN, C-H. **Sulfated and phosphated H-type niobate nanotubes as solid acid catalysts.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 223, p. 94–104, 2016.

- IWANEJKO, Jakub e WOJACZYŃSKA, Elżbieta e OLSZEWSKI, Tomasz K. **Green chemistry and catalysis in Mannich reaction**. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 10, p. 27–34, 2018.
- KAO, Li Chen e colab. **SiO₂ supported niobium oxides with active acid sites for the catalytic acetalization of glycerol**. *Catalysis Today*, v. 356, p. 80–87, 2020.
- KASSAEE, M Z e colab. **Nano TiO₂ as a heterogeneous catalyst in an efficient one-pot three-component Mannich synthesis of β -aminocarbonyls**. *Chinese Chemical Letters*, v. 22, n. 10, p. 1203–1206, 2011.
- KHAN, M N e PAL, S. **RSC Adv., 2012, 2, 12305;(b) S. Pal, LH Choudhury and T. Parvin**. *Mol. Diversity*, v. 16, p. 129, 2012.
- KO, E I e WEISSMAN, J G. **Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior**. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.
- KOLAHALAM, Lalitha A e colab. **Review on nanomaterials: Synthesis and applications**. *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 2182–2190, 2019.
- KOSCTIUK, J.B. **IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS EM NANOTUBOS DE TITANATO E APLICAÇÃO COMO CATALISADORES NAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES DE MANNICH**. . Curitiba: [s.n.], 2019.
- LACERDA JR, Valdemar e colab. **The growing impact of niobium in organic synthesis and catalysis**. *Aldrichimica Acta*, v. 45, n. 1, p. 19, 2012.
- LANDI JR, Salmon e colab. **Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements**. *Solid state communications*, v. 341, p. 114573, 2022.
- LEE, Kiyong e MAZARE, Anca e SCHMUKI, Patrik. **One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes**. *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, p. 9385–9454, 2014.
- LEITE, Edson R e colab. **Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.
- LIMA, A N A CLAUDIA D A SILVA. **SÍNTESE DE DERIVADOS DE β -AMINOCETÔNICOS VIA REAÇÃO DE MANNICH UTILIZANDO BIOCATALISADORES**. 2012.

- LIMA, Gabriel Araujo De. **Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de pentóxido de nióbio e sua dopagem com lantânio**. 2021.
- LIN, Ming e colab. **Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment?** *Crystal growth & design*, v. 12, n. 6, p. 3296–3303, 2012.
- LIU, Meinan e XUE, Dongfeng e LI, Keyan. **Soft-chemistry synthesis of LiNbO₃ crystallites**. *Journal of alloys and compounds*, v. 449, n. 1–2, p. 28–31, 2008.
- LOPES, Osmando F e colab. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LOPES, Osmando F e PARIS, Elaine C e RIBEIRO, Caue. **Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800–808, 2014.
- LORENCON, Eudes. **Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação**. . Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- LU, Chung-Hsin e LO, Shih-Yen e LIN, Hong-Cheu. **Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder**. *Materials letters*, v. 34, n. 3–6, p. 172–176, 1998.
- LU, Guo-ping e CAI, Chun. **Mannich reactions catalyzed by perchloric acid in Triton X10 aqueous micelles**. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 8, p. 745–748, 2010.
- LUO, Haiyan e WEI, Mingdeng e WEI, Kemei. **Synthesis of Nb₂O₅ nanorods by a soft chemical process**. *Journal of Nanomaterials*, v. 2009, p. 1–4, 2009.
- MAITI, Gourhari e KUNDU, Pradip e GUIN, Chandrani. **One-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalysed by lithium bromide: an improved procedure for the Biginelli reaction**. *Tetrahedron Letters*, v. 44, n. 13, p. 2757–2758, 2003.
- MANIQUE, Márcia Cardoso. **Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO₂ e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel**. 2015.

- MARTINS, Bruna S e LÜDTKE, Diogo S e MORO, Angélica Venturini. **Modelos estereoquímicos de adição à carbonila**. Química Nova, v. 40, p. 342–352, 2017.
- MIRSANEH, Mehdi e colab. **Bismuth niobate-based glass-ceramics for dielectrically loaded microwave antennas**. Functional Materials Letters, v. 1, n. 01, p. 25–30, 2008.
- MONTEIRO, Mario Barbosa. **Transições de fase em nanocristais de niobato de sódio caracterizadas através do espalhamento Hiper-Rayleigh**. . [S.l.]: Universidade Federal de Pernambuco. , 2018
- MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Loures. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio**. 2012. 131 f. Univeridade de São Carlos, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6221/4160.pdf?sequence=1>>.
- MOZETIČ, Miran e colab. **A method for the rapid synthesis of large quantities of metal oxide nanowires at low temperatures**. Advanced Materials, v. 17, n. 17, p. 2138–2142, 2005.
- NAGAWADE, Rahul R e KOTHARKAR, Sandeep A e SHINDE, Devanand B. **Titanium (IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones and thiones**. Mendeleev Communications, v. 15, n. 4, p. 150–151, 2005.
- NAWAZ, Muhammad e ALMOFTY, Sarah Ameen e QURESHI, Faiza. **Preparation, formation mechanism, photocatalytic, cytotoxicity and antioxidant activity of sodium niobate nanocubes**. Plos one, v. 13, n. 9, p. e0204061, 2018.
- NICO, Claudio e MONTEIRO, T e GRAÇA, Manuel P F. **Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects**. Progress in Materials Science, v. 80, p. 1–37, 2016.
- P. MAKULA, M. Pacia, and W. Macyk. J. Phys. Chem. Lett., v. 9, p. 6814, 2018.
- PAUL, Jérôme e PRESSET, Marc e LE GALL, Erwan. **Multicomponent Mannich-Like Reactions of Organometallic Species**. European Journal of Organic Chemistry, v. 2017, n. 17, p. 2386–2406, 2017.

- PAULA, Amauri J e colab. **Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Structurally and Morphologically Controlled Sodium Niobates by Using Niobic Acid as a Precursor.** . [S.l.]: Wiley Online Library. , 2008
- PINEDA, Antonio e colab. **Evaluation of acid properties of mechanochemically synthesized supported niobium oxide catalysts in the alkylation of toluene.** *Molecular Catalysis*, v. 493, p. 111092, 2020.
- PINTO, Mirele Bastos. **Propriedades químicas das fases T e B da nióbia: uma investigação in silico.** 2018.
- QI, Jian Quan e colab. **Fabrication of CuO nanoparticle interlinked microsphere cages by solution method.** *Nanoscale Research Letters*, v. 2, n. 2, p. 107–111, 2007.
- QIN, B e colab. **Study on microwave-assisted hydrothermal synthesis and the properties of KNbO₃ powders.** *J. Inorg. Mater.*, v. 26, p. 892–896, 2011.
- RABA, Angela M e BAUTISTA-RUÍZ, Jorge e JOYA, Miryam R. **Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process.** *Materials Research*, v. 19, p. 1381–1387, 2016a.
- RABA, Angela M e BAUTISTA-RUÍZ, Jorge e JOYA, Miryam R. **Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process.** *Materials Research*, v. 19, p. 1381–1387, 2016b.
- RAMOS, Giseli Silva. **Caracterização mineralógica do processo de beneficiamento do minério de nióbio da mina Boa Vista, Catalão-GO, Brasil.** 2021.
- RAO, B Manmadha e TORABI, Aida e VARGHESE, Oomman K. **Anodically grown functional oxide nanotubes and applications.** *MRS Communications*, v. 6, n. 4, p. 375–396, 2016.
- REDDY, Peddiahgari Vasu Govardhana e colab. **A review on multicomponent reactions catalysed by zero-dimensional/one-dimensional titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials: Promising green methodologies in organic chemistry.** *Journal of Environmental Management*, v. 279, p. 111603, 2021.
- REGONINI, Domenico e colab. **A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes.** *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.
- RESENDE, Fábio Lacerda. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de dióxido de titânio.** 2012.

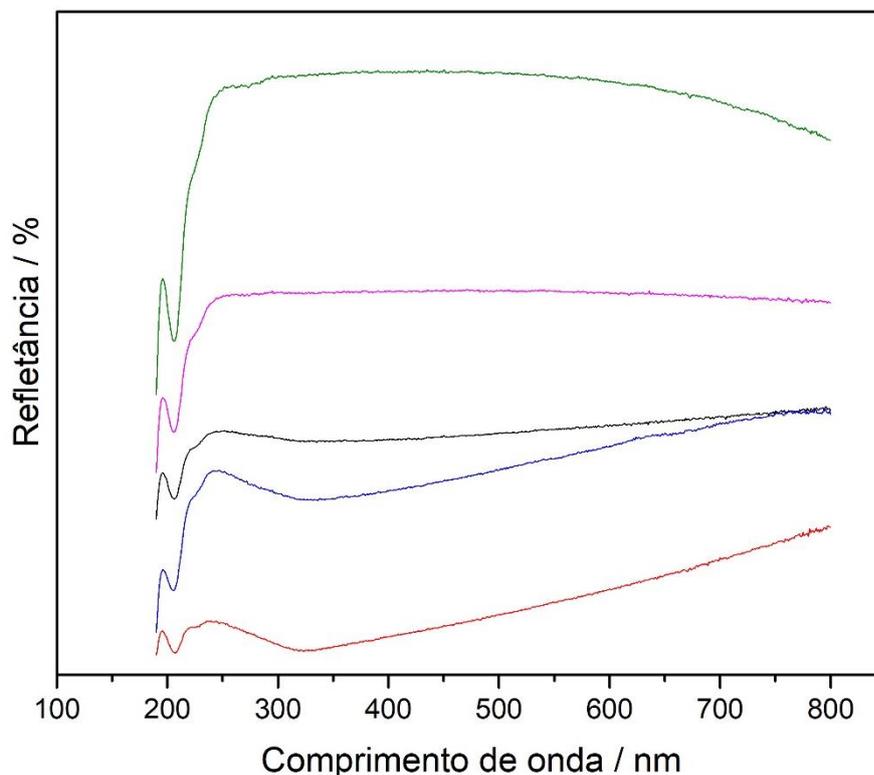
- RIBEIRO, Nielson F P e SOUZA, Mariana M V M. **Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações**. ComCiência, n. 130, p. 0, 2011.
- ROGERIO, K e colab. **Reações multicomponentes: Um breve histórico ea versatilidade destas reações na síntese de moléculas bioativas**. Rev. Virtual Quim, v. 8, p. 1934–1962, 2016.
- ROMERO, Ricardo Pavel Panta. **Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas**. 2017.
- SANTOS, Dayana P B e SILVA, Caroline T e ALBUQUERQUE, R V T. **Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio obtido a partir do Ácido Nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por Decomposição Térmica Direta**. Ex@tas Online, v. 8, n. 2, p. 1–8, 2017.
- SANTOS, I. C.M.S. e colab. **Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides**. Polyhedron, v. 21, n. 20, p. 2009–2015, 2002.
- SCHULTZE, Joachim Walter e LOHRENGEL, M M. **Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research**. Electrochimica Acta, v. 45, n. 15–16, p. 2499–2513, 2000.
- SHI, Guodong e colab. **Hydrothermal synthesis of morphology-controlled KNbO_3 , NaNbO_3 , and (K, Na) NbO_3 powders**. Ceramics International, v. 43, n. 9, p. 7222–7230, 2017.
- SHI, Weidong e SONG, Shuyan e ZHANG, Hongjie. **Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures**. Chemical Society Reviews, v. 42, n. 13, p. 5714–5743, 2013.
- SILVA J. B. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalizador ácido em reação modelo**. . [S.l: s.n.], 2011.
- SILVESTRO, Laura e colab. **Assessing the Rheological, Mechanical, and Photocatalytic Properties of Niobium Oxide-Incorporated White Cement Pastes**. Materials, v. 16, n. 11, p. 4090, 2023.
- SIQUEIRA, Mayara de Souza. **Estudos sobre a síntese de derivados de 4H-piranos e 1, 4-di-hidropiridinas via reação multicomponente de Hantzsch promovida pelo pentacloreto de nióbio**. 2017.
- SKRODCZKY, Kai e colab. **Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts**. Communications Chemistry, v. 2, n. 1, p. 129, 2019.

- SOUSA FILHO, Paulo C De e SERRA, Osvaldo A. **Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras**. Química Nova, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.
- SRILATHA, Kalaru e colab. **Influence of carbon chain length and unsaturation on the esterification activity of fatty acids on Nb₂O₅ catalyst**. Industrial & engineering chemistry research, v. 48, n. 24, p. 10816–10819, 2009.
- TANABE, Kozo. **Catalytic application of niobium compounds**. Catalysis Today, v. 78, n. 1–4, p. 65–77, 2003.
- TEIXEIRA, Guilhermina Ferreira e colab. **Microwave-assisted hydrothermal synthesis of NaNbO₃: a study about synthesis parameters**. 2015.
- UEKAWA, Naofumi e colab. **Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol**. Journal of Colloid and Interface science, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003.
- VALENCIA-BALVÍN, C e colab. **First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide**. Computational materials science, v. 81, p. 133–140, 2014.
- WANG, Jun e LIU, Xiaohua e FENG, Xiaoming. **Asymmetric strecker reactions**. Chemical Reviews, v. 111, n. 11, p. 6947–6983, 2011.
- WANG, Rui e colab. **NbCl₅-Catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of β-amino carbonyl compounds**. Tetrahedron Letters, v. 48, n. 12, p. 2071–2073, 2007.
- WANG, Ying e colab. **Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders**. Ceramics international, v. 33, n. 8, p. 1611–1615, 2007.
- WEN, Hao e colab. **Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties**. Applied Surface Science, v. 257, n. 23, p. 10084–10088, 2011.
- WU, S Y e ZHANG, W e CHEN, X M. **Formation mechanism of NaNbO₃ powders during hydrothermal synthesis**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 21, p. 450–455, 2010.
- WU, Shu Ya e LIU, Xiao Qiang e CHEN, Xiang Ming. **Hydrothermal synthesis of NaNbO₃ with low NaOH concentration**. Ceramics International, v. 36, n. 3, p. 871–877, 2010.

- YESZHANOV, Arman B e colab. **Copper nanotube composite membrane as a catalyst in Mannich reaction.** *Chemical Papers*, v. 72, n. 12, p. 3189–3194, 2018.
- ZAKZESKI, Joseph e FAN, Irene S e BELL, Alexis T. **Preparation of benzoyl fluoride from benzotrifluoride catalyzed by niobium oxide.** *Applied Catalysis A: General*, v. 360, n. 1, p. 33–37, 2009.
- ZHI, Sanjun e MA, Xiaoming e ZHANG, Wei. **Consecutive multicomponent reactions for the synthesis of complex molecules.** *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 17, n. 33, p. 7632–7650, 2019.
- ZHU, Huaiyong e colab. **Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb₂O₅ and NaOH solution: from Nb₂O₅ grains to microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O fibers and NaNbO₃ cubes.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 7, p. 2373–2384, 2006.
- ZHU, Jieping e BIENAYMÉ, Hugues. **Multicomponent reactions.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- ZHU, Kongjun e colab. **Hydrothermal synthesis of sodium niobate with controllable shape and structure.** *CrystEngComm*, v. 14, n. 2, p. 411–416, 2012.
- ZHU, Yingchun. **INSIGHT INTO THE STRUCTURE AND FORMATION OF TITANIUM OXIDE NANOTUBES.** *Functional Materials Letters*, v. 1, n. 03, p. 239–246, 2008.
- ZIOLEK, Maria. **Niobium-containing catalysts—the state of the art.** *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003a.
- ZIOLEK, Maria. **Niobium-containing catalysts—the state of the art.** *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003b.
- ZIOLEK, Maria e SOBCZAK, Izabela. **The role of niobium component in heterogeneous catalysts.** *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Espectros de refletância - UV-vis dos materiais nanoestruturados formados mediante o tratamento hidrotérmico alcalino do Nb₂O₅ (—) Nb₂O₅, (—) NtNb-24.1, (—) NtNb-24.2, (—) McNb-48.1 e (—) McNb-48.2.



Fonte: Autoria própria (2023).

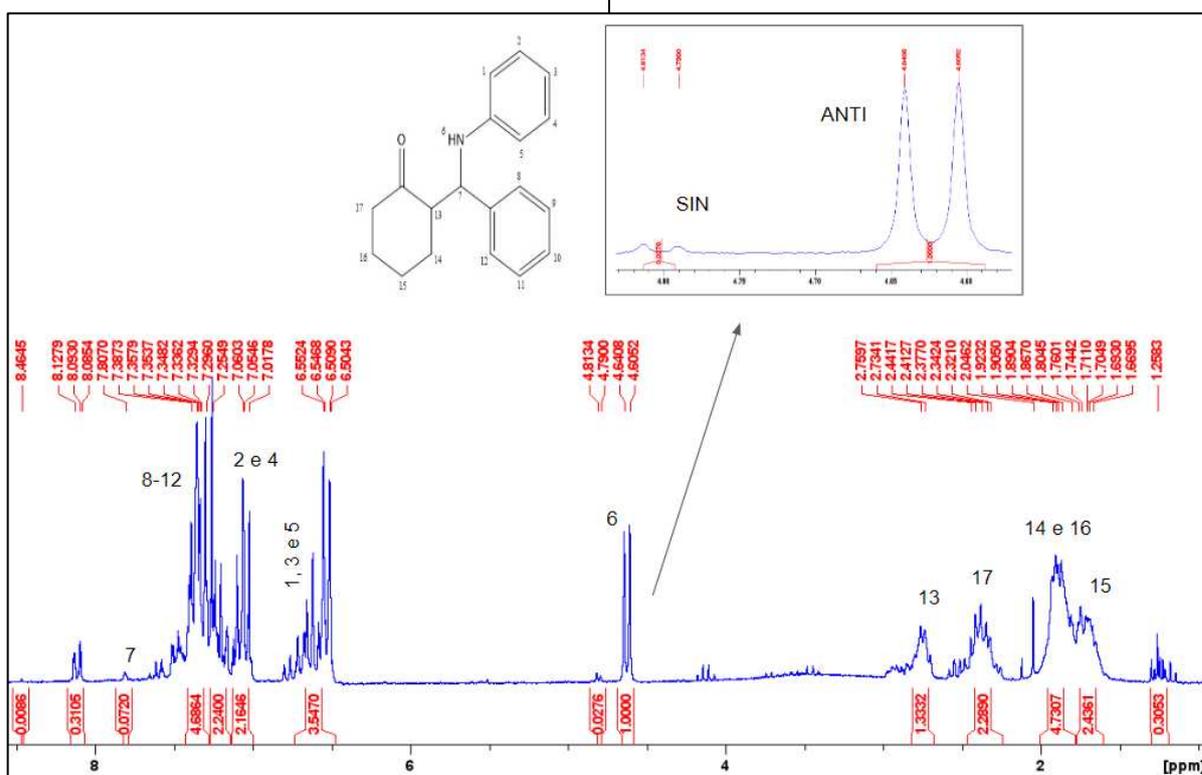
ANEXO B: Espectro de RMN ¹H do produto proveniente da reação de Mannich a partir do uso do catalisador de NtNb-24.2.

2-[fenil(fenilamino)metil] ciclohexanona



RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm = 2,05 (qua, 2H, CH₂ – 14), 2,05 (qui, 2H, CH₂ – 16), 1,80 (qui, 2H, CH₂ – 15), 2,38 (t, 2H, CH₂ – 17), 2,76 (qua, 2H, CH₂ – 13), 4,64 (d, J = 7,15 Hz, Isômero ANTI, 1H – 7), 6,55 (d, 2H, Ar-H – 1 e 5), 8,46 (s, 1H, NH - 6), 7,06 (t, 2H, Ar – H - 2 e 4), 6,51 (t, 1H, Ar-H - 3), 7,39 (2H, Ar-H

- 8 e 12), 7,35 (t, 2H, Ar-H – 9 e 11), 7,33 (t, 1H, Ar-H - 10).



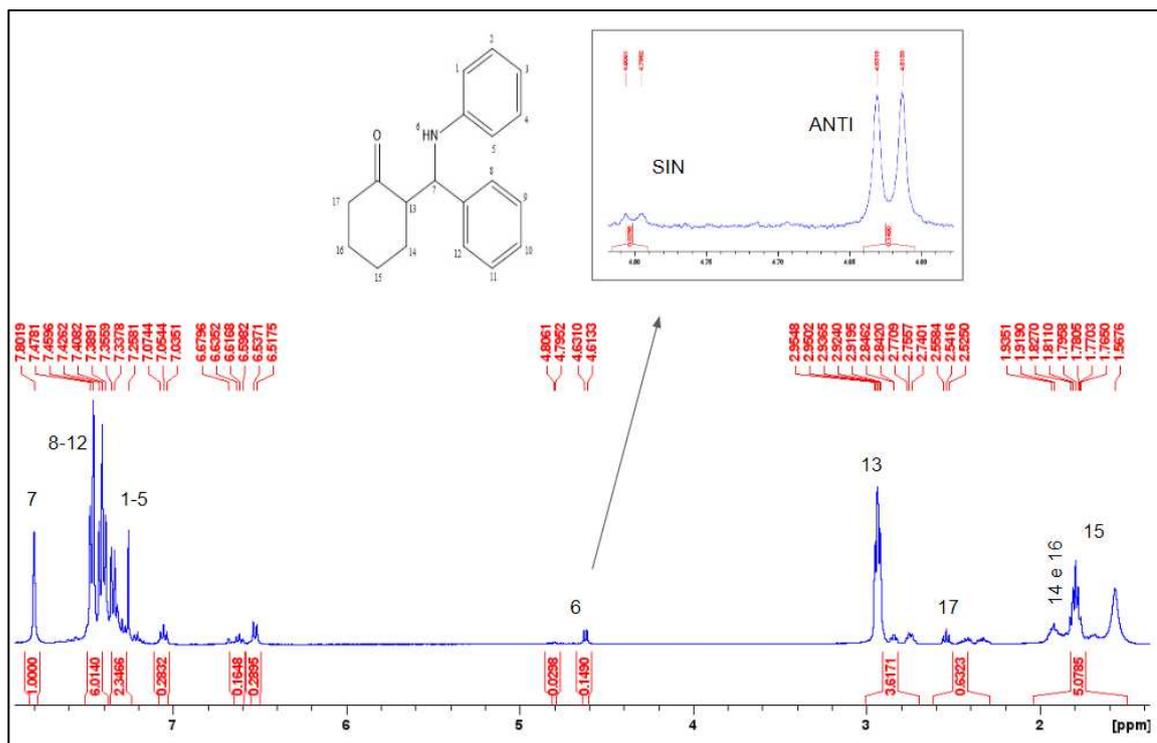
Fonte: Autoria própria (2023).

APÊNDICE C: Espectro de RMN ¹H do produto proveniente da reação de Mannich a partir do uso do catalisador o TiO₂.

2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona



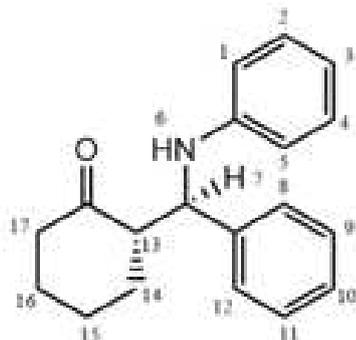
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm = 1,92 (qua, 2H, CH₂– 14), 1,92 (qui, 2H, CH₂– 16), 1,78 (qui, 2H, CH₂– 15), 2,56 (t, 2H, CH₂– 17), 2,95 (qua, 2H, CH₂– 13), 4,63 (d, J = 7,10 Hz, Isômero ANTI, 1H – 7), 7,05 (d, 2H, Ar-H – 1 e 5), 7,80 (s, 1H, NH - 6), 6,63 (t, 2H, Ar – H - 2 e 4), 6,54 (t, 1H, Ar-H - 3), 7,46 (d, 2H, Ar-H - 8 e 12), 7,34 (t, 2H, Ar-H – 9 e 11), 7,26 (t, 1H, Ar-H - 10).



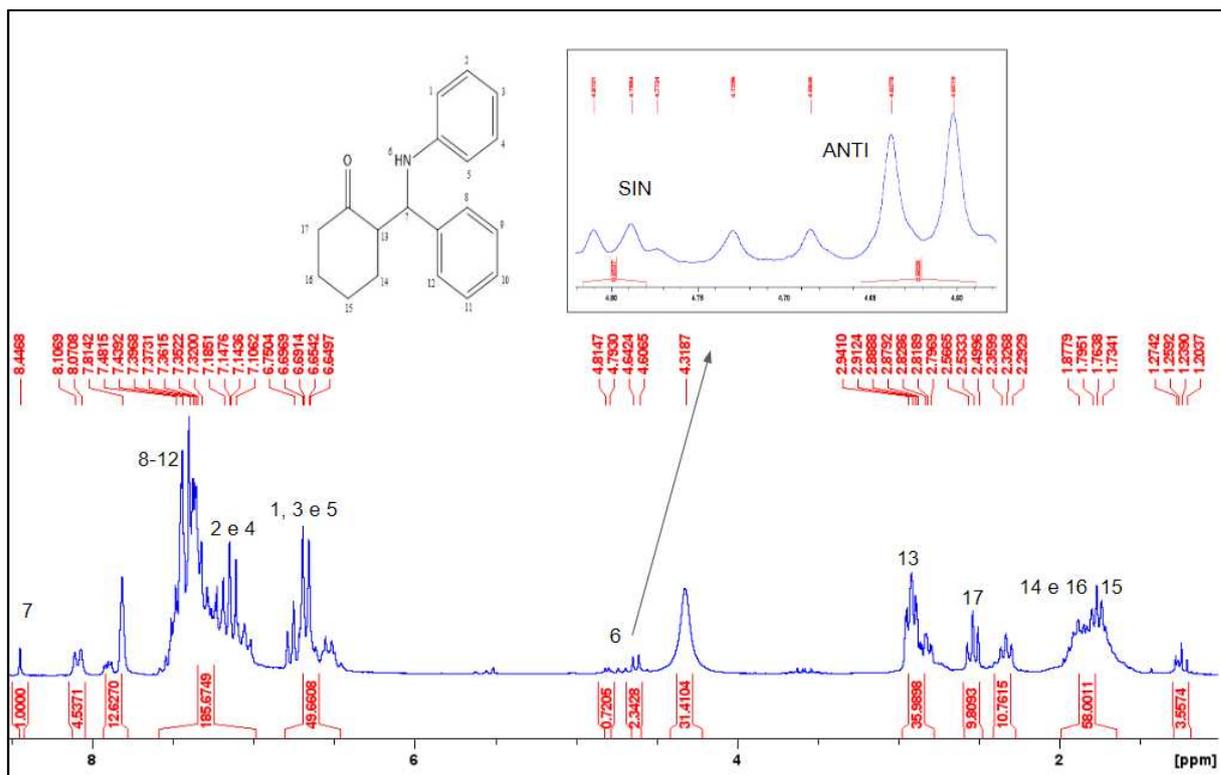
Fonte: Autoria própria (2023).

APÊNDICE D: Espectro de RMN ¹H do produto proveniente da reação de Mannich a partir do uso do catalisador de NtTi.

2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona



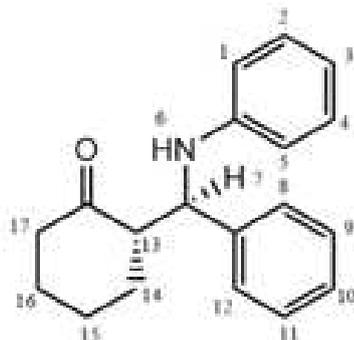
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm = 1,92 (qua, 2H, CH₂ – 14), 1,92 (qui, 2H, CH₂ – 16), 1,78 (qui, 2H, CH₂ – 15), 2,56 (t, 2H, CH₂ – 17), 2,95 (qua, 2H, CH₂ – 13), 4,63 (d, J = 7,21 Hz, Isômero ANTI, 1H – 7), 7,05 (d, 2H, Ar-H – 1 e 5), 7,80 (s, 1H, NH - 6), 6,63 (t, 2H, Ar - H - 2 e 4), 6,54 (t, 1H, Ar-H - 3), 7,46 (d, 2H, Ar-H - 8 e 12), 7,34 (t, 2H, Ar-H – 9 e 11), 7,26 (t, 1H, Ar-H - 10).



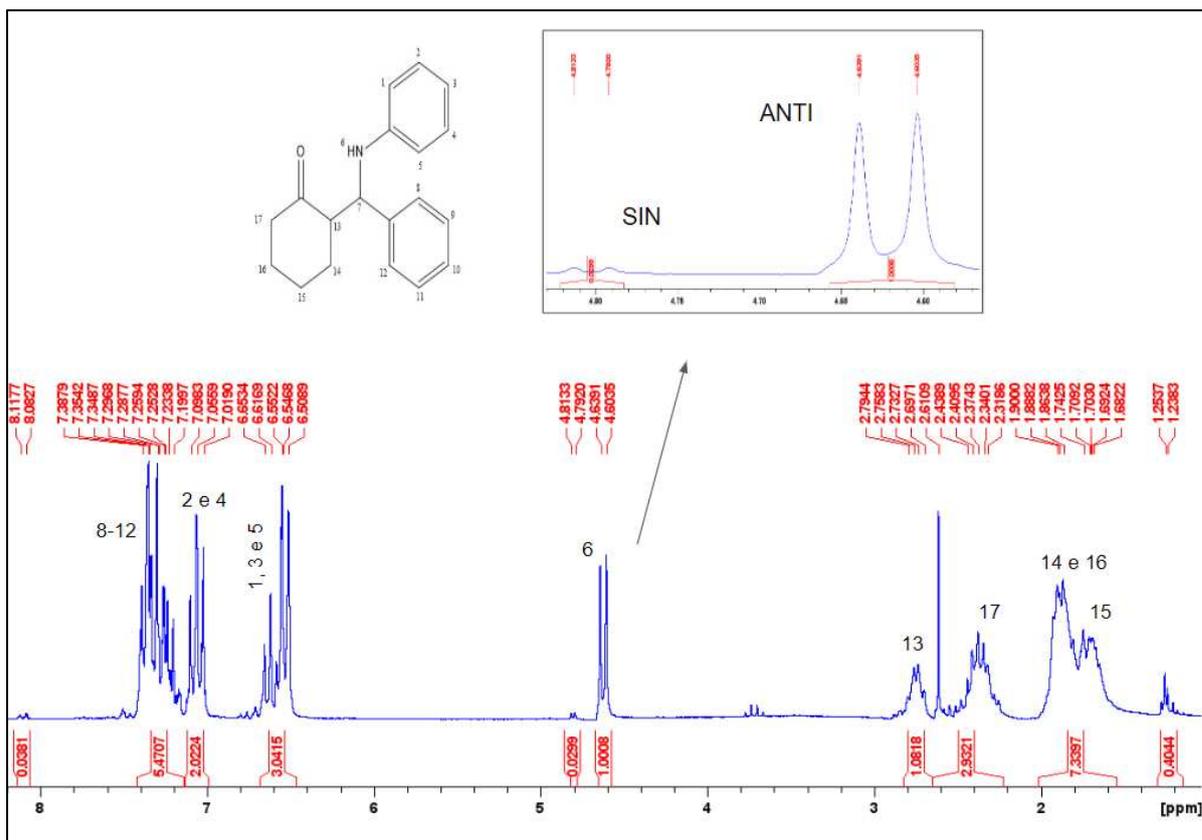
Fonte: Autoria própria (2023).

APÊNDICE E: Espectro de RMN ^1H do produto proveniente da reação de Mannich a partir do uso do catalisador de L-prolina.

2-[fenil(fenilamino)metil]ciclohexanona



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm = 2,41 (qua, 2H, CH_2 – 14), 2,41 (qui, 2H, CH_2 – 16), 1,86 (qui, 2H, CH_2 – 15), 2,61 (t, 2H, CH_2 – 17), 2,76 (qua, 1H, CH_2 – 13), 4,64 (d, $J = 7,11$ Hz, Isômero *ANTI*, 1H – 7), 6,62 (d, 2H, Ar-H – 1 e 5), 8,08 (s, 1H, NH - 6), 7,06 (t, 2H, Ar – H - 2 e 4), 6,51 (t, 1H, Ar-H - 3), 7,35 (d, 2H, Ar-H - 8 e 12), 7,30 (t, 2H, Ar-H – 9 e 11), 7,25 (t, 1H, Ar-H - 10).



Fonte: Autoria própria (2023).